

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154275

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/40  
B41M 5/26  
// B41J 2/32

(21)Application number : 2001-248895

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.08.2001

(72)Inventor : KUROKI TAKAAKI  
TAKEDA KATSUYUKI  
UEDA EIICHI

(30)Priority

Priority number : 2000261012 Priority date : 30.08.2000 Priority country : JP

**(54) INTERMEDIATE TRANSFER IMAGE RECEIVING SHEET AND IMAGING METHOD USING THIS SHEET**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an intermediate transfer image receiving sheet by laser heat transfer which shows superb transferability even to a final image carrier with significant irregularities and generates a defect-free image of high transfer quality level and also the intermediate transfer image-receiving sheet by laser heat transfer which is almost free from performance fluctuations over time and shows high sensitivity, excellent image visibility and high transfer image strength.

**SOLUTION:** In the intermediate transfer image receiving sheet having at least a heat softening layer and an image receiving layer formed on a support and transfers an image to the surface of the final image carrier after the formation of the image on the image receiving layer, the surface roughness Ra of the surface of the support is 30 nm-5  $\mu$ m.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-154275

(P2002-154275A)

(43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

| (51)Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I     | テ-マ-ト(参考)    |
|---------------------------|------|---------|--------------|
| B 4 1 M                   | 5/40 | B 4 1 M | 5/26 H 2C065 |
|                           | 5/26 |         | Q 2H111      |
| // B 4 1 J                | 2/32 | B 4 1 J | 3/20 1 0 9 A |

審査請求 未請求 請求項の数 2 2 O L

(全 2 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-248895(P2001-248895)  
(22)出願日 平成13年8月20日(2001.8.20)  
(31)優先権主張番号 特願2000-261012(P2000-261012)  
(32)優先日 平成12年8月30日(2000.8.30)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72)発明者 黒木 孝彰  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72)発明者 竹田 克之  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72)発明者 上田 栄一  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中間転写受像シート及び中間転写受像シートを用いた画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 凹凸の大きな最終画像担持体にも転写性が良好で且つ、画像欠陥のない高品位な転写品質の得られるレーザー熱転写中間転写受像シートを提供でき、さらに経時での性能変動が少なく、高感度で、可視画性に優れ、転写画像強度に優れたレーザー熱転写中間転写受像シートを提供することにある。

【解決手段】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体表面の表面粗さRaが30nm～5μmである事の特徴とする中間転写受像シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体表面の表面粗さ  $R_a$  が  $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 2】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層表面の摩擦係数が  $0.1 \sim 3$  である事を特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 3】 熱軟化層表面の摩擦係数が  $0.1 \sim 3$  である事を特徴とする請求項 1 に記載の中間転写受像シート。

【請求項 4】 熱軟化層表面の表面粗さ  $R_a$  が  $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 5】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層表面の表面粗さ  $R_a$  が  $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 6】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層がマット剤を含有し、該マット剤の平均粒径が熱軟化層の膜厚より大きいことを特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 7】 マット剤の平均粒径が熱軟化層及び受像層の総膜厚より小さい事を特徴とする請求項 6 に記載の中間転写受像シート。

【請求項 8】 マット剤の粒度分布（＝粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値： $\sigma/R_n$ ）が  $0.3$  以下であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の中間転写受像シート。

【請求項 9】 マット剤の比重が  $0.1 \sim 1.5$  であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 10】 熱軟化層の  $R_z$  が  $0.3 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 11】 裏面にバックコート層を有する事を特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 12】 バックコート層表面の表面粗さ  $R_a$  が  $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする請求項 11 に記載の中間転写受像シート。

【請求項 13】 バックコート層の  $0.1\text{ mm}$  R 針スクラッチ試験での耐傷強度が、 $10 \sim 500\text{ g}$  である事を特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の中間転写受像シ

ート。

【請求項 14】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体を挟んだ裏面にバックコート層を有し、且つバックコート層が少なくとも自己造膜性ポリマーラテックス、導電性物質、マット剤を含有する事を特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 15】 バックコート層が少なくとも自己造膜性ポリマーラテックス、導電性物質、マット剤を含有することを特徴とする請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 16】 更に架橋基を有する化合物をバックコート層に添加する事を特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の中間転写受像シート。

【請求項 17】 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体表面の表面粗さ  $R_a$  が  $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、且つ支持体が  $L^*$ ： $60$  以上である白色支持体である事を特徴とする中間転写受像シート。

【請求項 18】 支持体が  $L^*$ ： $60$  以上である白色支持体である事を特徴とする請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 19】 熱軟化層に対し  $1\text{ mm}$   $\phi$  針で  $10\text{ g}$  の荷重をかけ、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度にて、針先の位相変化が以下の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

( $25^\circ\text{C}$ での位相－ $30^\circ\text{C}$ での位相) /  $25^\circ\text{C}$ での位相  $\leq 0.05$

( $25^\circ\text{C}$ での位相－ $130^\circ\text{C}$ での位相) /  $25^\circ\text{C}$ での位相  $\geq 0.50$

【請求項 20】 受像層表面の  $R_a$  が  $0.01 \sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 21】 受像層の膜厚が  $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z$  が  $0.05 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【請求項 22】 請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シートと支持体上に少なくとも光熱変換層、熱転写インク層を有してなるインクシートとを対面密着させ、レーザー光による走査露光により中間転写媒体上に画像形成を行う工程、該画像形成後の中間転写受像シートを最終画像担持体と対面密着させ加熱又は加圧下で画像転写を行う工程とにより画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は中間転写受像シートに関する。詳しくはレーザー熱転写中間転写受像シート

に関し、転写性良好で且つ、画像欠陥のない高品位な転写品質の得られる中間転写受像シートを提供でき、さらに経時での性能変動が少なく、高感度で、可視画性に優れ、転写画像強度に優れた中間転写受像シートに関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、デジタルデータからの画像形成技術が普及したこととともない、特に印刷の分野ではデジタルカラーブーフ（DDCP）のニーズが高まっている。かかるDDCPにおいては、印刷物の色再現・安定再現が求められ、レーザー熱転写技術が採用されている。具体的には光熱変換層と色材層を有するレーザー熱転写用インクシートと、前記インクシートのインク層を受容する受像層と熱によって軟化する層（熱軟化層）を有するレーザー熱転写中間転写受像シートを用い、前記インクシートのインク層面と前記中間転写受像シートの受像層面を対面させ、該インクシート側から像状にレーザー露光を行い、光熱変換して該インク層を受像層側に熱転写し、さらに画像を担持した中間転写受像シートから最終画像担持体へ熱転写する技術が開示されている。

【0003】前記中間転写受像シートの熱軟化層は最終画像担持体の凹凸に追従する性能が要求され、熱時の軟化性／流動性等が従来から検討されてきている。最終画像担持体としては広く紙が用いられている。紙はその種類により、アート／コート／マット／微塗工紙／非塗工紙と多種多様であり、全ての凹凸に追従させるように熱時の軟化性／流動性を高めた素材を用いると、常温下でもブロッキングなどに問題を有すると共に、熱軟化層の膜が非常に傷つきやすく、実用困難であった。

【0004】このような受像シートの場合、バックコート層を設けることにより、転写抜け等の画像欠陥を防止することは非常に好ましく、特開平10-71775号には、バックコート層／支持体／クッション層／受像層の構成も開示されている。しかしながら、この発明においても保存での性能変動が十分なレベルでなく、本発明の大きな目的である凹凸の大きな紙への追従性が不十分であるという問題を有していた。又、更に、近年のデジタル入稿率の上昇／CTPの普及に伴い、DDCPの出力の高速化の要求は高まる一方であるが、現在の出力速度は充分なものとはいえず、より一層の改善が望まれている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑みなされたものである。すなわち、凹凸の大きな最終画像担持体にも転写性が良好で且つ、画像欠陥のない高品位な転写品質の得られるレーザー熱転写中間転写受像シートを提供でき、さらに経時での性能変動が少なく、高感度で、可視画性に優れ、転写画像強度に優れたレーザー熱転写中間転写受像シートを提供することに有る。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成で達成される。

【0007】1. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体表面の表面粗さRaが30nm～5μmである事の特徴とする中間転写受像シート。

【0008】2. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層表面の摩擦係数が0.1～3である事の特徴とする中間転写受像シート。

【0009】3. 熱軟化層表面の摩擦係数が0.1～3である事の特徴とする前記1に記載の中間転写受像シート。

【0010】4. 熱軟化層表面の表面粗さRaが10nm～5μmである事の特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の中間転写受像シート。

【0011】5. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層表面の表面粗さRaが30nm～5μmである事の特徴とする中間転写受像シート。

【0012】6. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、熱軟化層がマット剤を含有し、該マット剤の平均粒径が熱軟化層の膜厚より大きいことを特徴とする中間転写受像シート。

【0013】7. マット剤の平均粒径が熱軟化層及び受像層の総膜厚より小さい事の特徴とする前記6に記載の中間転写受像シート。

【0014】8. マット剤の粒度分布（＝粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値： $\sigma/R_n$ ）が0.3以下であることを特徴とする前記6又は7に記載の中間転写受像シート。

【0015】9. マット剤の比重が0.1～1.5であることを特徴とする前記6～8のいずれか1項に記載の中間転写受像シート。

【0016】10. 熱軟化層のRzが0.3～10μmであることを特徴とする5～9のいずれか1項に記載の中間転写受像シート。

【0017】11. 裏面にバックコート層を有する事の特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の中間転写受像シート。

【0018】12. バックコート層表面の表面粗さRaが30nm～5μmである事の特徴とする前記11に記載の中間転写受像シート。

【0019】13. バックコート層の0.1mmR針スクラッチ試験での耐傷強度が、10～500gである事

を特徴とする前記 11 又は 12 に記載の中間転写受像シート。

【0020】14. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体を挟んだ裏面にバックコート層を有し、且つバックコート層が少なくとも自己造膜性ポリマーラテックス、導電性物質、マツト剤を含有する事を特徴とする中間転写受像シート。

【0021】15. バックコート層が少なくとも自己造膜性ポリマーラテックス、導電性物質、マツト剤を含有することを特徴とする前記 11～13 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【0022】16. 更に架橋基を有する化合物をバックコート層に添加する事を特徴とする前記 14 又は 15 に記載の中間転写受像シート。

【0023】17. 支持体上に少なくとも熱軟化層、受像層を有し、該受像層上に画像形成後、最終画像担持体上に画像を転写可能な中間転写受像シートにおいて、支持体表面の表面粗さ  $R_a$  が  $30\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、且つ支持体が  $L^*$ : 60 以上である白色支持体である事を特徴とする中間転写受像シート。

【0024】18. 支持体が  $L^*$ : 60 以上である白色支持体である事を特徴とする前記 1～16 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【0025】19. 熱軟化層に対し  $1\text{ mm}\phi$  針で  $10\text{ g}$  の荷重をかけ、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度にて、針先の位相変化が以下の条件を満たすことを特徴とする前記 1～18 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【0026】(25℃での位相－30℃での位相) / 25℃での位相  $\leq 0.05$

(25℃での位相－130℃での位相) / 25℃での位相  $\geq 0.50$

20. 受像層表面の  $R_a$  が  $0.01 \sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$  である事を特徴とする前記 1～19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【0027】21. 受像層の膜厚が  $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z$  が  $0.05 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする前記 1～19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シート。

【0028】22. 前記 1～19 のいずれか 1 項に記載の中間転写受像シートと支持体上に少なくとも光熱変換層、熱転写インク層を有してなるインクシートとを対面密着させ、レーザー光による走査露光により中間転写媒体上に画像形成を行う工程、該画像形成後の中間転写受像シートを最終画像担持体と対面密着させ加熱又は加圧下で画像転写を行う工程とにより画像を形成することを事を特徴とする画像形成方法。

【0029】以下本発明を詳細に説明する。本発明の中間転写受像シートは、支持体上に少なくとも熱軟化層と受像層を有し、受像層上に画像形成後、最終画像担持体

上に画像を転写可能であることが特徴である。

【0030】この様に、各種の最終画像担持体の凹凸に追従させるためには、本発明の中間転写受像シートに画像形成後、最終画像担持体と対面密着させ加熱又は加圧下で画像転写を行う工程を設ける工程が必要である。

【0031】(支持体) 本発明の中間転写受像シートにおいて用いられる支持体としては、従来公知の支持体を特に制限なく使用することができる。厚みは  $30 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、更に好ましくは  $50 \sim 125\text{ }\mu\text{m}$  である。

【0032】支持体としては、例えば、紙、コート紙、合成紙(ポリプロピレン、ポリスチレン、もしくは、それらを紙とはり合せた複合材料)等の各種紙類、塩化ビニル系樹脂シート、ABS樹脂シート、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリエーテルイミドスフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、延伸ナイロンフィルム、ポリアセテートフィルム等の単層あるいはそれらを2層以上積層した各種プラスチックフィルムないしシート、各種の金属で形成されたフィルムないしシート、各種のセラミックス類で形成されたフィルムないしシート、更には、アルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、樹脂コーティングした紙に金属の薄膜をラミネートまたは蒸着したものが挙げられる。

【0033】これらの支持体には、寸法安定化、帯電防止等の各種加工を施すこともできる。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などを広く用いることができる。

【0034】また従来公知の表面改質技術も好適に使用できる。接着性向上のための接着処理としては、火焰放射処理、硫酸処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などが挙げられる。また接着層を予め支持体に塗布した支持体を使用することも好ましい。

【0035】これらの中で特に好ましくは、コロナ放電処理、及び接着層の導入である。コロナ放電処理を施す際の支持体膜面出力としては  $20 \sim 80\text{ W}/\text{m}^2$  が好ましく、特に好ましくは  $30 \sim 70\text{ W}/\text{m}^2$  である。

【0036】接着層としては、従来公知の物が特に制限なく使用できる。接着層を設ける方法としては、水系樹脂塗布・溶剤系樹脂塗布・水系ラテックス塗布・ホットメルト塗布などが挙げられる。

【0037】接着層の設計としては、1) 支持体と上層



の溶解度パラメーターの中間の物性のものを選択する。

2) 支持体と上層に反応性を有する基を含有する物を選択する。3) 粘着性/滑り性の異なる物質を選択する等、適宜設定することが可能である。

【0038】一般には、支持体作製時に接着層を設けることが、コスト・安定性等の面から有利であり、この様な点から例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン/酢酸ビニル樹脂などのラテックスを塗接する方法が好ましいが、特にこれに限定されない。

【0039】この様な接着層付のフィルムベースが各社から発売されており、これらを好適に使用出来る。一例を挙げると、W-900E、W-900J、W-400J、T-100E、T-600E、S410E、S110G、T600G、H100C、H500、H160L（以上三菱ポリエステル社製）、P60、Q80、Q81、Q82、Q83、Q27、P51、P52、P525、P025、S90、S91、S92、S94、S95、T90、T91、T94、T95、T98、T99、U94、U98、U99、X94（以上東レ社製）、UL9、U51L74、U51LY（以上帝人社製）、535、705、505、339、330、534（以上デュボン社製）等が挙げられる。

【0040】本発明の中間転写受像シートにおいては支持体の表面粗さRaが30nm~5μm、より好ましくは35nm~3μmである事が、特に好ましくは40nm~1μmである事がアンカー効果による熱軟化層と下層もしくは支持体との接着性向上の観点から好ましい。更に上記Raにすることは熱軟化層の流動性を高め、最終画像担持体の凹凸追従性を向上した際の画像欠陥の観点から好ましい。

【0041】本発明において、支持体の表面粗さRaは表面粗さ計(RST/PLUS WYCO社製)により規定されるものである。

【0042】この様な観点から支持体としては、易滑性向上の目的で積極的にマツト剤を増量添加したもの、サンドブラスト加工したもの、エンボス加工したものを好ましく使用できる。

【0043】また白色顔料などを練り込んだ白色支持体は、均一な微粒子の存在により目的の表面粗さを安定に得られるという観点から非常に好ましい。

【0044】また一方、本発明の中間転写受像シートは、最終画像担持体に画像を熱転写するため、受像層上に画像を形成した時点での表裏の判別が容易であることは取り扱い上重要である。この点から、白色支持体の中でも、CIE色空間における明度指数L\*、知覚色度指数a\*、b\*で定義したとき、支持体のL\*で表したとき60以上が好ましく、更に好ましいのは80以上である。また、a\*、b\*については、a\*:-10~+10、b\*:-10~+10が好ましく、a\*:-5~+

5、b\*:-5~+5である白色支持体である事は更に好ましい態様である。

【0045】本発明において規定されるL\*a\*b\*値は、グレッグSPM-100及び色測定用標準ブラックバックを用い測定することができる。

【0046】更に、前記のような物理的な形状と併せて、画像形成をレーザーによる熱転写で形成する様な態様においては、露光波長の反射率が20%以上であると、実質的に露光エネルギーの利用効率を上げることが可能となり、感度向上の面から好ましく、更に50%以上がより好ましく、特に好ましくは70%以上である。

【0047】この様に反射光の利用は、光熱変換層、熱転写インク層を有してなるインクシートとを対面密着させ、レーザー光による走査露光により中間転写媒体上に画像形成を行う本発明の好ましい実施態様の場合、光熱変換層を経由してきた光を中間転写受像シート支持体で反射し、インク層-光熱変換層界面側から弱いエネルギーを付与することになる。この為、本方式で付与されるエネルギーは、インクシートの支持体-光熱変換層界面で発生する高強度エネルギーの照射によるアブレーション現象を引き起こすことがなく非常に好ましい態様であるため、白色支持体であることは特に好ましい。

【0048】(熱軟化層)次に本発明の熱軟化層に付いて説明する。本発明の中間転写受像シートは各種の最終画像担持体の凹凸に追従することを大きな特徴としている。このため熱軟化層には、加熱又は加圧下での高い流動性が必要となる。

【0049】この様な特性を満足するために、熱軟化層は熱軟化性又は弾性を有する(以下クッション性と標記する場合もある)層であり、加熱により十分に軟化変形しうるもの、または低弾性率を有する材料あるいはゴム弾性を有する材料が使用される。本発明においては、クッション性を表す指針として、弾性率や針入度を利用することができる。例えば、25℃における弾性率が1~250kg/mm<sup>2</sup>程度の、あるいは、JIS K 2530-1976に規定される針入度が15~500(g)、更に好ましくは30~300(g)程度の層が、印刷分野におけるカラーブーフ画像の形成に対して好適なクッション性を示すことが確認されているが、要求される程度は目的とする画像の用途に応じて変わるため、適宜選択することができる。熱軟化層に使用される素材としては、常温では流動性はなく弾性を示し、軟化温度を越えるような高温領域では、顕著な流動性を示すものが好ましい。

【0050】熱軟化層はTMA軟化点が100℃以下であることが好ましく、より好ましくは80℃以下である。TMA軟化点とは、TMA(Thermomechanical Analysis)により測定する。TMA軟化点は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、測定対象物の位相を観測する

ことにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、Thermoflex（理学電気社製）などの装置を用いて行うことができる。例えば、Thermoflexを用い、測定温度範囲25～200℃とし、昇温速度を5℃/minとした際、10gの荷重を1mmφの石英ガラスピン（針）にかけた時に位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点とする。

【0051】熱軟化層の好ましい特性は必ずしも素材の種類のみで規定できるものではないが、素材自身の特性が好ましいものとしては、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体（SEBS）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）、ポリイソブレン樹脂（IR）、スチレン-イソブレン共重合体（SIS）、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴム、ポリノルボルネン等が挙げられる。これらの中でも、比較的分子量のものが本発明の要件を満たし易いが、素材との関連で必ずしも限定できない。熱軟化層は溶剤塗布により設けることができるが、ラテックスやエマルジョンのような水系の分散物の状態で塗布形成することも可能である。この他、水溶性樹脂も使用できる。これらの樹脂は、必要によって単独または混合して用いることができる。

【0052】また、上記以外の素材でも、各種添加剤を加えることにより熱軟化層に好ましい特性が付与できる。このような添加剤としては、ワックス等の低融点物質、可塑剤、熱溶剤、タッキファイヤーなどが挙げられる。ワックス類としては、具体的には、カルナウバ蠟、木蠟、オウリキュリー蠟、エスパル蠟等の植物蠟；蜜蠟、昆虫蠟、セラック蠟、鯨蠟等の動物蠟；パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックス、酸ワックス等の石油蠟；並びにモンタン蠟、オゾケライト、セレシン等の鉱物蠟等のワックス類を挙げることができ、更にこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコール、エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ミリシル等の高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アミドワックス等のアミド類；並びにステアリンアミン、ベヘニルアミン、パルミチルアミン等の高級アミン類などが挙げられる。これらの中で常温固体のものが好ましく、中でも融点が40～130℃であるものが特

に好ましく、更に好ましくは70～110℃のものである。

【0053】可塑剤、熱溶剤、タッキファイヤーとしては、具体的にはフタル酸エステル、アジピン酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、燐酸エステル、塩素化パラフィン等が挙げられる。又、例えば「プラスチック及びゴム用添加剤実用便覧」、化学工業社（昭和45年発行）などに記載の各種添加剤を添加することができる。

【0054】これら添加剤の添加量等は、ベースとなる熱軟化層素材との組合せで好ましい物性を発現させるのに必要な量を選択すればよく、特に限定されないが一般的に、熱軟化層素材量の10質量%以下、更に5質量%以下が好ましい。熱軟化層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等により塗布する方法があり、ホットメルトによる押出しラミネーション法なども適用できる。また、特殊な熱軟化層として熱軟化性あるいは熱可塑性の樹脂を発泡させたポイド構造の樹脂層を用いることも可能である。熱軟化層の好ましい膜厚は5μm以上であり、更に好ましくは10μm以上である。熱軟化層の膜厚が5μm未満になると、最終支持体への再転写の際、抜けや欠けが発生する場合がある。

【0055】更に本発明での熱軟化層としては、支持体上に目的の膜厚で塗布乾燥した表面の摩擦係数が0.1～3である事が好ましく、更に好ましくは0.15～2、特に好ましくは0.2～1である。熱軟化層表面の摩擦係数が大きいとブロッキング、搬送性が悪く、画像欠陥が多数発生し高品位なカラーブルーフを提供できないことが明らかとなった。

【0056】本発明において、熱軟化層の表面の摩擦係数は、HEIDON（新東科学社製）のASTM平面圧子を使用、荷重100gで速度100mm/minで熱軟化層表面と支持体を挟んだ裏面とを密着させ測定した静摩擦係数で規定されたものである。

【0057】本発明では最終画像担持体の凹凸に追従し得るように、熱軟化層には、加熱又は加圧下での高い流動性を有する熱軟化層を用いるが、

- 1) 熱軟化層表面の摩擦係数が0.1～3、
- 2) 熱軟化層の表面の表面粗さRaを10nm～5μm、とすることができ、熱軟化層におけるブロッキング、搬送性のみならず、同時に画像欠陥についても大幅に改善できることが明らかとなった。

【0058】特に熱軟化層のRaを調整することが好ましく、熱軟化層の表面粗さRaは10nm～5μm、より好ましくは30nm～4.5μm、特に好ましくは50nm～4μmである。又熱軟化層の十点平均粗さRzは、0.3～10μmである。更に好ましくは0.5～9μmであり、特に好ましくは0.8～8μmである。

これら熱軟化層の $R_a$ 、 $R_z$ は支持体の場合と同じく、表面粗さ計(RST/PLUS WYKO社製)により規定されるものである。なお、 $R_a$ 、 $R_z$ の定義は下記のJIS表面粗さ(B0601)によった。なお測定は場所をかえて5回行ない、平均値を求めた。

JIS表面粗さ(B0601)：表面粗さ( $R_a$ )

表面粗さ( $R_a$ )とは、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ $L$ の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を $X$ 軸、縦倍率の方向を $Y$ 軸、粗さ曲線を $Y=f(X)$ で表したとき、次の式によって求められる値をマイクロメートル( $\mu m$ )で表した中心線平均粗さをいう。

【0059】

【数1】

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【0060】十点平均粗さ( $R_z$ )

十点平均粗さ( $R_z$ )とは、断面曲線から基準長さだけ抜き取った部分において、平均線に平行、かつ、断面曲線を横切らない直線から縦倍率の方向に測定した最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差の値をマイクロメートル( $\mu m$ )で表したものをいう。

【0061】上記の改善のためには、

- 1) 支持体表面の表面粗さ $R_a$ が30nm~5 $\mu m$ の支持体上に熱軟化層を設ける、
- 2) 熱軟化層にマット剤を含有或いは表面に存在させる(マット剤の素材としては、後述のバックコート層に使用されるものが同様に好適に使用できる。)、
- 3) 熱軟化層に表面配向性の滑り剤を含有或いは熱軟化層表面に滑り剤を存在させる、
- 4) 熱軟化層の常温での膜物性の高い素材の選択をする、
- 5) 熱軟化層を塗布乾燥後物理的に表面に粗さを付与する、等があげられ、何れも好ましい実施態様である。

【0062】特に、この様に熱軟化層にマット剤を含有させることで、搬送性を改善できるばかりか、画像欠陥にも改善が見られ、更に光沢を低下することができる事が判った。

【0063】用いる事のできるマット剤は後述のバックコート層で好適に使用できるものを特に制限無く使用できる。これらの中でも特に粒度分布の均一な粒子を使用することが好ましく、マット剤の粒度分布(=粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値： $\sigma/R_n$ )が0.3以下、より好ましくは0.15以下である事が好ましい。

【0064】この様な物として、好適に使用できるのは、PMMA架橋粒子、シリコーン樹脂粒子などを挙げることができる。

【0065】本発明で好ましく使用されるマット剤とし

ては、熱軟化層の膜厚より平均粒径の大きい粒子が好ましく、具体的には0.1~5 $\mu m$ 、より好ましくは0.2~3 $\mu m$ 大きい事が好ましい。特に本発明では、受像層の膜厚とマット剤の突出高さが相関しており、マット剤の突出高さは、熱軟化層+受像層の総厚より小さい事が特に好ましい。

【0066】また、熱軟化層はその機能ゆえに付量が5 $\mu m$ 以上で用いられる事が多い事から、用いられるマット剤の比重が小さい事が実用上求められる。具体的にはマット剤の比重が0.1~1.5、より好ましくは0.2~1.3、特に好ましくは0.3~1.2のマット剤を使用することが好ましい。

【0067】マット剤の添加量は、搬送性/画像欠陥などの性能面から決めればよく、粒径/各層膜厚との関係で一概には言えないが、熱軟化層の全固形分中0.1~50%での使用が好ましく、0.5~40%での使用がより好ましく、1~30%での使用が特に好ましい。

【0068】マット剤の単位面積あたりの個数も上記の関係で決めればよいが、1~1500個/ $mm^2$ が好ましく、5~1200個/ $mm^2$ が特に好ましい。

【0069】(受像層)次に本発明で用いられる受像層について説明する。

【0070】受像層は、バインダーと必要に応じて添加される各種添加剤から成る。受像層は、TMA測定による軟化点が70℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以下である。受像層バインダーの具体例としては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン系接着剤、クロロブレン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等の接着剤、天然ゴム、クロロブレンゴム系、ブチルゴム系、ポリアクリル酸エステル系、ニトリルゴム系、ポリサルファイド系、シリコンゴム系、石油系樹脂などの粘着材、再生ゴム、塩化ビニル系樹脂、SBR、ポリブタジエン樹脂、ポリイソブレン、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルエーテル、アイオノマー樹脂、SIS、SEBS、アクリル樹脂、エチレン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル樹脂(EVA)、塩ビグラフトEVA樹脂、EVAグラフト塩ビ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、各種変性オレフィン、ポリビニルブチラール等が挙げられる。本発明において特に好ましいバインダーは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のエチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体、酢酸ビニル共重合体である。上記バインダーを単独で使用しても良く、また2種以上混合して使用しても良い。

【0071】受像層はマット剤を含有することが好ましい。マット剤の素材としては、後述のバックコート層に使用されるものが同様に好適に使用できる。マット剤の数平均粒径は、受像層のマット剤の存在しない部分の平均膜厚より0.3~10.0 $\mu\text{m}$ 大きいことが好ましく、更に好ましくは0.3~8.0 $\mu\text{m}$ 大きいものが良い。中でも1~5.5 $\mu\text{m}$ 大きいものが有効で特に好ましい。0.3 $\mu\text{m}$ 未満のものではカブリ及びガス除去性に対する効果が小さく、10.0 $\mu\text{m}$ を越えるものでは感度が劣化する。なお、数平均粒径の2倍以上の粒子質量が20%以下である分布を有するものが好ましく、数平均粒径の2倍以上の粒子質量が5%以下である分布を有するものがより好ましい。数平均粒径の2倍以上の粒子質量が20%以下である分布を有するものは、圧力が均一に緩和されるので、ブロッキングなどの保存性劣化が防止される。数平均粒径の2倍以上の粒子質量が5%以下である分布を有するものを用いると、保存性の点で更に好ましい。このようなマット剤を選択した場合、受像層のバインダー膜厚を3.0 $\mu\text{m}$ 以上にすると、マット剤が多すぎて黄色味を帯びた画像になってしまうため、受像層のバインダー膜厚は、0.1~5 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.5~4 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.8~3.0 $\mu\text{m}$ である。

【0072】受像層表面のマット剤の分布も重要である。受像層マット剤個数は、10~2400個/ $\text{mm}^2$ が好ましく、より好ましくは、100~2000個/ $\text{mm}^2$ 、特に好ましくは200~1800個/ $\text{mm}^2$ である。

【0073】又、受像層の表面粗さRaは、0.01~0.4 $\mu\text{m}$ である事が好ましく、より好ましくは、0.015~0.35 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.02~0.3 $\mu\text{m}$ である。

【0074】十点平均粗さRzは、0.02~15 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.04~12 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.05~10 $\mu\text{m}$ である。これら受像層のRa、Rzは、支持体の場合と同じく、前記表面粗さ計(RST/PLUS WYKO社製)により規定されるものである。

【0075】上記の範囲で使用するにより印刷物に近似した良好な転写物を得る事が可能となる。

【0076】更に、マット剤が真球状であることがマット剤添加による性能向上を効果的にする。真球状とは、マット剤粒子を顕微鏡などで観察した時の形状がほぼ球状で、長径と短径の差が20%以下程度のことを指す。

【0077】受像層の付量は、0.6~4 $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは1~3 $\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0078】(バックコート層)本発明では、前記支持体の裏面(受像層を設けた表面とは反対側の面)に、搬送性、耐熱性、帯電防止等の機能を付与するために、バ

ックコート層を設けることが好ましい実施態様である。また、バックコート層を設けることで画像欠陥、画像の品質安定性にも効果がある。

【0079】バックコート層は、バインダー樹脂を溶媒中に溶解した、あるいはバインダー樹脂と粒径2~30 $\mu\text{m}$ のマット剤を溶媒中に溶解または分散したバックコート層塗布液を支持体裏面に塗布することにより形成できる。

【0080】バックコート層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機珪素化合物、芳香族エステル類、フッ化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。バックコート層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い架橋させることは、マット剤の粉落ち防止やバックコートの耐傷性の向上に効果がある。また、保存時のブロッキングにも効果大きい。この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つまたは組合せなどを特に限定なく採用することができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバックコート層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

【0081】バックコート層は、0.1mmR針スクラッチ試験機での耐傷強度が10g以上(10g~500g)あることが好ましく、更に好ましくは20g以上(20g~500g)である。

【0082】スクラッチ試験は以下の方法により測定する。すなわち、支持体上にバックコート層を設け、23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%の環境に一日放置後測定する。測定機器は、スクラッチ強度試験機 HEIDON-18 [HEIDON社製]を用い、測定針は0.1mmRのサファイヤ針を用いて測定した。測定は一定荷重で10cmの引掻き試験を3回行い、支持体まで傷が入った箇所が存在しない限度荷重を本発明のスクラッチ強度とする。

【0083】また前述のように、バックコート層にはマット剤を含有させることが好ましい。バックコート層に好ましく添加されるマット剤としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット剤としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子、弗素系樹脂、シリコン樹脂の微粒子などが挙げられる。粒子の強度、耐溶剤性などを増

すために、架橋した有機微粒子が更に好ましい。バックコート層は $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。 $0.5 \text{ g/m}^2$ 未満では塗布性が不安定で、マット剤の粉落ち等の問題が生じ易い。また、 $5 \text{ g/m}^2$ を大きく超えて塗布されると好適なマット剤の粒径が非常に大きくなり、保存時にバックコートによるインク層面のエンボス化が生じ、特に薄膜のインク層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。

【0084】マット剤は、その数平均粒径が、バックコート層のバインダーのみの膜厚よりも $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 大きいものが好ましい。マット剤の中でも、 $2 \mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が $5 \text{ mg/m}^2$ 以上が必要で、好ましくは $6 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。これによって特に異物故障が改善される。また、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 $\sigma/r_n$ （＝粒径分布の変動係数）が $0.3$ 以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は $0.15$ 以下であることが更に好ましい。

【0085】マット剤粒子の平均粒径は個々の粒子の球換算直径であり、球換算直径の相加平均値は、レプリカ法により透過電子顕微鏡写真を撮影して、その投影面積とシャドウの情報を画像処理計算することによって容易に得られる。なおかかる球換算直径を求めるうえで、粒子は無作為に $1000$ 個以上を抽出することが必要である。

【0086】バックコート層の表面粗さ $R_a$ は $30 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $50 \text{ nm} \sim 4 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $80 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ である。バックコート層表面粗さ $R_a$ は支持体の場合と同じく、表面粗さ計（RST/PLUS WYCO社製）により規定される。

【0087】更にバックコート層には、シート供給時の搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。バックコート層に添加される帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバックコート層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。

【0088】また更にバックコート層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、

フッ素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。バックコート層への離型剤の添加は、クッション層及び受像層のTMA（Thermomechanical Analysis）により測定した軟化点が $70^\circ\text{C}$ 以下である場合に特に好ましい。

【0089】これらの中で本発明で特に好ましい実施態様は、水分散性の自己造膜性ポリマーラテックス、導電性物質、マット剤を含有するバックコート層を用いることにある。更に後述するような活性メチレン基を有するポリマーラテックスを併用することで、膜強度が強くなりより好ましいことも併せて明らかとなった。この様な水系のバックコート層を用いたことにより、驚くべきことに経時での中間転写受像シートの性能変動が小さくなることが明らかとなった。

【0090】本発明において用いられる自己造膜性ポリマーラテックスとしては従来公知のものが特に制限なく使用可能である。この様なラテックスとしては、ウレタン系ラテックス、ポリエステル系ラテックス、アクリル系ラテックス、スチレン系ラテックス、ポリオレフィン系ラテックス等を挙げることができ、いずれも好適に使用できる。中でも好ましいのは、ポリエステル系ラテックスである。具体的には、以下のポリエステル樹脂ラテックスが挙げられる。

【0091】ポリエステル樹脂ラテックスとは、水を主たる溶媒とする液相中に、樹脂が固相として乳化し、懸濁した水系ラテックスをさし、これらの製法や性質については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著、高分子刊行会）に詳しく記されており、又、特開平7-188423号、特開昭55-99947号、特開昭57-40525号公報等に記載された方法で調製できる。これにより、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下で水に分散させることができる。水系エマルジョン、水性エマルジョン、水系コロイド等についても、乾燥して製膜できるものはここにおいては水系ラテックスとして扱う。ラテックスの粒径は前記マット剤の粒径測定と同様の方法で測定できる。本発明においてはこれらラテックスの粒径は $5 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ のものが好適に用いることができる。

【0092】ポリエステル樹脂ラテックスとして用いられるポリエステル樹脂としては親水性基を有するポリエステルが好ましい。ポリエステル樹脂が適度な親水性を有することにより分散安定性がよく、更に膜形成したとき、過度の親水性を有しないことから湿度の影響を受けず好ましい。本発明に用いることができる好ましい親水性基を有するポリエステル樹脂は、少なくとも1種の上記の親水性基を有し、主鎖にエステル結合の繰り返し単位を含有する高分子であり、このようなエステル結合を有する樹脂の合成方法は、例えば「ポリエステル樹脂ハンドブック」、21～28頁に記載の方法で形成したポリエステル樹脂のプレポリマーに任意の方法で親水性基を導入し、ポリマー化すればよい。

【0093】水分散性の自己造膜性ポリマーラテックスとして用いることのできる親水性基を有するポリエステル樹脂としては、スルホン酸塩を有するジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を共重合成分として用いたコポリエステルが好ましく、これらの、スルホン酸塩を有するジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を共重合成分として用いたコポリエステルとは、芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含む2官能性スルホモノマー（官能基は、ヒドロキシ、カルボキシである）から誘導された繰り返し単位を有するコポリエステルである。官能性スルホモノマー由来の成分比は、当該官能基がカルボキシ基の場合、全ジカルボン酸成分（芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれたジカルボン酸）を100モル%として、4～25モル%であり、好ましくは5～15モル%である。また、官能性スルホモノマー由来の成分比は、当該官能基がヒドロキシ基の場合、全ジオール成分を100モル%として、4～25モル%であり、好ましくは5～15モル%である。

【0094】本発明に用いるこれらのコポリエステルにおいて有用なジカルボン酸としては、炭素数が好ましくは8～14の芳香族ジカルボン酸、炭素数が好ましくは4～12の飽和脂肪族ジカルボン酸、及び炭素数が好ましくは8～12の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸の具体例は、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などである。ポリエステルは前記ジカルボン酸の2種以上もちいて製造してもよい。これらの酸の対応する酸無水物、エステル及び酸塩化物も本発明のコポリエステルにおいて有用なモノマーである。

【0095】ポリエステルのジオール成分としては、炭素数が好ましくは6～20の脂環式ジオールまたは炭素数が好ましくは3～20の脂肪族ジオールが挙げられる。このようなジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、3-メチルペンタンジオール-（2,4）、2-メチルペンタンジオール-（1,4）、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-（1,3）、2-エチルヘキサ

ンジオール-（1,3）、2,2-ジエチルプロパンジオール-（1,3）、ヘキサジオール-（1,3）、1,4-ジ-（ヒドロキシエトキシ）-ベンゼン、2,2-ビス-（4-ヒドロキシシクロヘキシル）-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン、2,2-ビス-（3-ヒドロキシエトキシフェニル）-プロパン、及び2,2-ビス-（4-ヒドロキシプロポキシフェニル）-プロパンである。ポリエステルは前記ジオールの2種以上用いて製造してもよい。

【0096】ポリエステルの二官能性スルホモノマー成分は、スルホネート基（ $-SO_3^-$ ）を含むジカルボン酸もしくはそのエステル、スルホネート基を含むジオール、またはスルホネート基を含むヒドロキシ酸であることができる。スルホン酸塩の陽イオンは、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 及び置換アンモニウムであることができる。置換アンモニウムとは、炭素数1～4のアルキルまたはヒドロキシアルキル基で置換されたアンモニウムを意味する。二官能性スルホモノマーは、芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含み、官能基はヒドロキシ、カルボキシである。有利な二官能性スルホモノマー成分は、スルホン酸塩基がベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、オキシジフェニル、スルホンルジフェニルまたはメチレンジフェニル核のような芳香族酸核に結合したものである。好ましくは、スルホフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸及びそれらのエステルのである。より好ましくは、二官能性スルホモノマー成分が5-ソジジオスルホイソフタル酸またはそのエステルであり且つジカルボン酸成分がテレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸成分である。

【0097】本発明に用いるコポリエステルは適度の親水性を有し、水に安定に微分散できる。

【0098】これらのバックコート層に用いるコポリエステル組成物中、該コポリエステル成分の含有量は、固形分として10質量%以上90質量%以下であるが、好ましくは、30質量%以上70質量%以下である。尚、本発明に用いるポリエステル共重合体の固有粘度は、 $0.25\text{ dl/g}$ 以上のものが好ましい。

【0099】本発明に用いることのできるこれらポリエステル共重合体について以下に例示するが、これらに限定されるものではない。共重合体における各成分の組成比を以下の表1に示す。

【0100】

【表1】



| 化合物例  | 組成            |      |      |      |     |              |      |      | 固有粘度<br>(dl/g) |
|-------|---------------|------|------|------|-----|--------------|------|------|----------------|
|       | ジカルボン酸成分(モル比) |      |      |      |     | グリコール成分(モル比) |      |      |                |
|       | TPA           | IPA  | CHDA | SIPA | AA  | EG           | CHD  | DEG  |                |
| CPE-1 | 0.4           | 0.38 | 0.14 | 0.08 | 0   | 0.95         | 0    | 0.05 | 0.33           |
| CPE-2 | 0.4           | 0.3  | 0.2  | 0.1  | 0   | 0.95         | 0    | 0.05 | 0.35           |
| CPE-3 | 0.4           | 0.38 | 0.14 | 0.08 | 0   | 1            | 0    | 0    | 0.4            |
| CPE-4 | 0.4           | 0.3  | 0.2  | 0.1  | 0   | 0.65         | 0.3  | 0.05 | 0.36           |
| CPE-5 | 0             | 0.89 | 0    | 0.11 | 0   | 0.81         | 0.14 | 0.05 | 0.45           |
| CPE-6 | 0.4           | 0.4  | 0    | 0.1  | 0.1 | 0.95         | 0    | 0.05 | 0.3            |

【0101】ここで、組成の略号は重合時の添加モノマー成分及び副生する成分からなるコポリマーの成分を表し、TPAはテレフタル酸成分、IPAはイソフタル酸成分、CHDAはシクロヘキサンジカルボン酸成分、SIPAは5-ナトリウムスルホイソフタル酸成分、AAはアジピン酸成分、EGはエチレングリコール成分、CHDは1,4-シクロヘキサジアルコール成分、DEGはジエチレングリコール成分を表す。

【0102】また上記コポリエステルとして、以下にあげられる市販のポリエステル樹脂が使用できる。例えば、高松油脂(株)製ベスレジンAシリーズ(110、120、121、193、510、610、810～親水性基が $-\text{SO}_3\text{R}$ )、高松油脂(株)製ベスレジンAシリーズ(210、620、820～親水性基が $-\text{COOR}$ )、高松油脂(株)製ベスレジンAシリーズ(115G、124G、124GH、193G、215G、515G、615G、813GL～親水性基が $-\text{SO}_3\text{R}$ とグリシジル)、高松油脂(株)製ベスレジンAシリーズ(124S、115S～親水性基が $-\text{SO}_3\text{R}$ とSi(OR)<sub>3</sub>)、互応化学工業(株)製プラスコートシリーズ(Z-3402、Z-4121、Z-446、Z-461、Z-448、Z-441、Z-450、Z-710、Z-711、Z-770、Z-766～水溶性)、互応化学工業(株)製プラスコートシリーズ(Z-820、Z-3109、Z-3308、Z-857、Z-850、Z-802、Z-856、Z-4201、RZ-27、RZ-50、RZ-56、RZ-105)、東洋紡績(株)製バイロナルシリーズ(MD-1200、MD-1250、MD-1100、MD-1330、MD-1930)、カネボウ合繊(株)製PW S2等を挙げることができる。

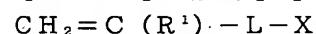
【0103】本発明において好ましく併用される活性メチレン基を有するポリマーラテックスとしては一般式[1]で表されるものが好ましい。

【0104】一般式[1]

$-(A)_x-(B)_y-(C)_z-$   
式中のAは一般式[2]で表される活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰返し単位を示し、Bは、単独重合体のガラス転移温度が35℃以下であるメタクリル酸エステル、アクリル酸エス

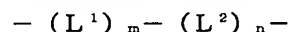
ル、マレイン酸エステルから選ばれるエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰返し単位を表し、CはA、B以外のエチレン性不飽和モノマーより誘導される繰返し単位を表す。ここでx、y、zはポリマーラテックス中の各成分の質量百分率比を表し、それぞれ $5 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 90$ 、 $x+y+z=100$ を表す。

【0105】一般式[2]



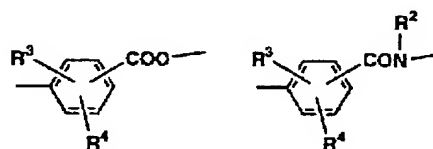
式中の $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を表し、Lは単結合または二価の連結基を表す。Xは、活性メチレン基を含む一価の基を表す。

【0106】Lで表される単結合または二価の連結基は具体的には下式で表される。

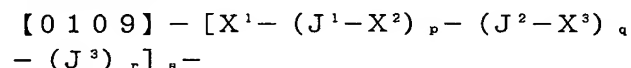


$\text{L}^1$ は $-\text{CON}(\text{R}^2)-$ ( $\text{R}^2$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～6の置換アルキル基を表わす)、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、  
【0107】

【化1】



【0108】 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子または置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基もしくはアリーロキシ基を表わし、 $\text{L}^2$ は $\text{L}^1$ とXを結ぶ連結基を表わし、mは0または1を表わしnは0または1を表わす。 $\text{L}^2$ で表される連結基は具体的には、下記の一般式で表される。



$\text{J}^1$ 、 $\text{J}^2$ 、 $\text{J}^3$ は同じでも異なってもよく、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)-$ ( $\text{R}^5$ は水素原子、アルキル基(炭素数1～6)、置換アルキル基(炭素数1～6)を表わす。)、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)-$ ( $\text{R}^5$ は上記と同義)、 $-\text{N}(\text{R}^5)-\text{R}^6-$ ( $\text{R}^5$ は上記と同義、 $\text{R}^6$ は炭素数1～約4のアルキレン基)、 $-\text{N}(\text{R}^5)-\text{R}^6-\text{N}(\text{R}^7)-$ ( $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は上記と同義、 $\text{R}^7$ は水素

原子、アルキル基（炭素数1～6）、置換アルキル基（炭素数1～6）を表わす。）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^5)-CO-N(R^7)-(R^5, R^7は上記と同義)$ 、 $-N(R^5)-SO_2N(R^7)-(R^5, R^7は上記と同義)$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R^5)CO_2-(R^5は上記と同義)$ 、 $-N(R^5)CO-(R^5は上記と同義)$ 等を挙げることができる。

【0110】 $p, q, r, s$ は0または1を表す。

$X^1, X^2, X^3$ は互いに同じでも異なってもよく、炭素数1～10個の無置換もしくは置換のアルキレン基、アラルキレン基、またはフェニレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分岐でもよい。アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベンジリデン、フェニレン基としては例えば $p$ -フェニレン、 $m$ -フェニレン、メチルフェニレンなどがある。

【0111】 $X$ は、活性メチレン基を含む一価の基を表し、好ましい具体例としては、 $R^8-CO-CH_2-CO$ 、 $CN-CH_2-COO-$ 、 $R^8-CO-CH_2-CO$ 、 $R^8-CO-CH_2-CON(R^5)-$ 等を挙げることができる。ここで $R^5$ は前記に同じであり、 $R^8$ は炭素数1～12個の置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ノニル、2-メトキシエチル、4-フェノキシブチル、ベンジル、2-メタンスルホンアミドエチル等）、置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、 $p$ -メチルフェニル、 $p$ -メトキシフェニル、 $o$ -クロロフェニル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、 $n$ -ブトキシ等）、シクロアルキルオキシ基（例えばシクロヘキシルオキシ）、アリロキシ（例えばフェノキシ、 $p$ -メチルフェノキシ、 $o$ -クロロフェノキシ、 $p$ -シアノフェノキシ等）、アミノ基、置換アミノ基（例えばメチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ等）を表す。

【0112】以下に、本発明の一般式〔1〕で表されるポリマーにおいて、 $A$ で表される活性メチレン基を有するエチレン性不飽和モノマーを例示するがこれらに限定

されないものではない。  
 MN-1 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート  
 MN-2 2-アセトアセトキシエチルアクリレート  
 MN-3 2-アセトアセトキシプロピルメタクリレート  
 MN-4 2-アセトアセトキシプロピルアクリレート  
 MN-5 2-アセトアセトアミドエチルメタクリレート  
 MN-6 2-アセトアセトアミドエチルアクリレート  
 MN-7 2-シアノアセトキシエチルメタクリレート

10

MN-8 2-シアノアセトキシエチルアクリレート  
 MN-9  $N-(2-シアノアセトキシエチル)$ アクリルアミド  
 MN-10 2-プロピオニルアセトキシエチルアクリレート  
 MN-11  $N-(2-プロピオニルアセトキシエチル)$ メタクリルアミド  
 MN-12  $N-4-(アセトアセトキシベンジル)$ フェニルアクリルアミド  
 MN-13 エチルアクリロイルアセテート  
 MN-14 アクリロイルイルメチルアセテート  
 MN-15  $N$ -メタクリロイルオキシメチルアセトアミド  
 MN-16 エチルメタクリロイルアセトアセテート  
 MN-17  $N$ -アリルシアノアセトアミド  
 MN-18 メチルアクリロイルアセトアセテート  
 MN-19  $N-(2-メタクリロイルオキシメチル)$ シアノアセトアミド

20

MN-20  $p-(2-アセトアセチル)$ エチルスチレン  
 MN-21 4-アセトアセチル-1-メタクリロイルビペラジン  
 MN-22 エチル- $\alpha$ -アセトアセトキシメタクリレート  
 MN-23  $N$ -ブチル- $N$ -アクリロイルオキシエチルアセトアセトアミド  
 MN-24  $p-(2-アセトアセトキシ)$ エチルスチレン

30

一般式〔1〕の $B$ で表される繰返し単位を与えるエチレン性不飽和モノマーは、その単独重合体のガラス転移温度が35℃以下となる様なモノマーであり、具体的には、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $iso$ -ノニルアクリレート、 $n$ -ドデシルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（例えば、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $iso$ -ノニルメタクリレート、 $n$ -ドデシルメタクリレートなど）、ジエン類（例えばブタジエン、イソブレン）などを挙げることができる。

40

【0113】更に好ましいモノマーとしては単独重合体のガラス転移温度が10℃以下のモノマーであり、この様なモノマーとしては炭素数2以上のアルキル側鎖を有するアルキルアクリレート（例えば、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $iso$ -ノニルアクリレート等）、炭素数6以上のアルキル側鎖を有するアルキルメタクリレート（例えば、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等）、ジエン類（例えばブタジエ

50



ン、イソブレン)を特に好ましい例として挙げることができる。

【0114】上記のポリマーのガラス転移温度の値については、J. Brandrup, E. H. Immergut 共編「Polymer Handbook」第3版 (John Wiley & Sons, 1989年) VI/209~VI/277頁に記載されている。

【0115】一般式[1]のCで表される繰返し単位は、B以外の繰返し単位、すなわちその単独重合体のガラス転移温度が35℃を超える様なモノマーより誘導される繰返し単位が好ましい。

【0116】具体的には、アクリル酸エステル類(例えば、*t*-ブチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ナフチルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、クレジルメタクリレート、4-クロロベンジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、グリシジルメタクリレート等)、ビニルエステル類(例えば、安息香酸ビニル、ヒバロイルオキシエチレン等)、アクリルアミド類(例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなど)、メタクリルアミド類(例えば、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミドなど)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチレンスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど)、ジビニルベンゼン、アクリルニトリル、メタアクリロニトリル、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルオキサゾリドン、塩化ビニリデン、フェニルビニルケトン等を挙げることができる。

【0117】また、本発明に用いられる一般式[1]で表されるポリマーにおいては、特公昭60-15935号、同45-3822号、同53-28086号、米国特許第3,700,456号等に記載されている様なアニオン性官能基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基)を有するモノマーをラテックスの安定性を向上させる等の目的で共重合してもよい。

【0118】このようなモノマーとしては、以下の化合物を挙げることができる。アクリル酸;メタクリル酸;イタコン酸、マレイン酸;イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなど;マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルなど;シドラコン酸;スチレンスルホン酸;ビニルベンジルスルホン酸;ビニルスルホン酸;アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など;メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など;アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など;メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など;これらの酸はアルカリ金属(例えば、Na、Kなど)またはアンモニウムイオンの塩であってもよい。

【0119】また、上記のアニオン性官能基を有する単量体は、その単独重合体のガラス転移温度の大小に依らず、ラテックスの安定付与等の必要に応じて用いることが可能であり、用いた場合の好ましい量は、ポリマーの全質量に対し、0.5ないし20質量%、特に好ましくは1ないし10質量%である。

【0120】一般式[1]の $x$ 、 $y$ 、 $z$ はポリマーラテックス中の各成分の質量百分率比を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $5 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 90$ 、 $x+y+z=100$ である。

【0121】また、これらのポリマーラテックスがガラス転移温度は-60℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは-40℃以上である。

【0122】上記活性メチレン基を有するポリマーラテックスは乳化重合法によって調製される。その分散粒子径は特に限定されないが、好ましい範囲は0.01ないし1.0 $\mu\text{m}$ である。本発明における乳化重合法は少なくとも一種の乳化剤として水溶性ポリマーを用いることが特徴である。これに水あるいは水と水に混和しうる

有機溶媒（たとえばメタノール、エタノール、アセトン等）の混和溶媒中でモノマーを乳化させラジカル重合開始剤を用いて一般に30℃ないし約100℃、好ましくは40℃ないし約90℃の温度で行なわれる。水に混和しうる有機溶媒の量は水に対して体積比で0～100%、好ましくは0～50%である。

【0123】重合反応は、通常重合すべき単量体に対し0.05～5質量%のラジカル重合開始剤と必要に応じて0.1～10質量%の乳化剤を用いて行なわれる。重合開始剤としては、アゾビス化合物、パーオキシド、10  
ハイドロパーオキシド、レドックス溶媒など、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、tert-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルカーボネイト、2,4-ジクロロベンジルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、亜硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムの組合せなどがある。

【0124】乳化剤としてはアニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の例としては、ラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメチル-1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチレンアンモニウムクロライド、N-2-エチルヘキシルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリンエステルなどがある。

【0125】これらの乳化剤は以下に述べる水溶性ポリマーの使用時に併用してもよい。ただし、界面活性剤の使用量は水溶性ポリマーの使用量に対して0～100質量%、好ましくは0～25質量%の範囲にある。

【0126】活性メチレン基を有するポリマーラテックスを乳化重合する際に水溶性ポリマーを使用する事が好ましい。水溶性ポリマーとしては、分子構造中に水溶性のアニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基を有する40  
水溶性天然ポリマーや水溶性合成ポリマーのほとんどのものが使用でき、アニオン性基としてはカルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、リン酸またはその塩、カチオン性基としては第3級アミンまたはアンモニウム塩、ノニオン性基としては、水酸基、アミド基、メトキシ基、アルキレンオキシド基としてはオキシエチレン基、ヘテロ原子環としてピロリドン基等の基が好ましい。水溶性合成ポリマーの中では、アニオン性もしくはノニオン性のものが好ましく、アニオン性のポリマーが特に好ましい。さらに好ましくはスルホン酸塩を有する

ポリマーが挙げられ、ポリスチレンスルホン酸塩や共役ジエン系スルホン酸塩を含むポリマーがより好ましい。また、水溶性ポリマーを2種以上を組み合わせ使用してもよい。

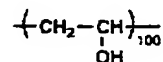
【0127】活性メチレン基を有するポリマーラテックスを乳化重合する際に使用する乳化剤としての水溶性ポリマーは、天然ポリマーあるいは半合成的な水溶性ポリマーなども含み、これらの例としてアルギン酸またはその塩、デキストラン、デキストラン硫酸塩、グリコーゲン、アラビアゴム、アルブミン、寒天、でんぷん誘導体、カルボキシメチルセルロースまたはその塩、ヒドロキシセルロース、セルロース硫酸エステル等を挙げることができるが、これらの誘導体も使用できる。

【0128】前記活性メチレンを有するポリマーラテックスを乳化重合する際に使用する水溶性ポリマーを下記に例示するがこれらに限定されるものではない。

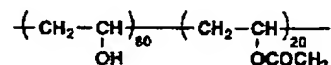
【0129】

【化2】

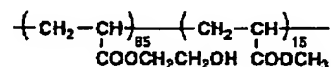
SP-1



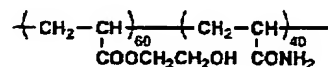
SP-2



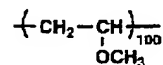
SP-3



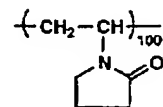
SP-4



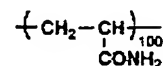
SP-5



SP-6



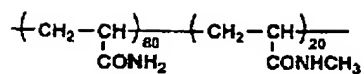
SP-7



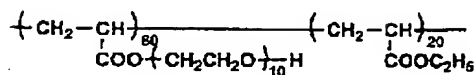
【0130】

【化3】

SP-8

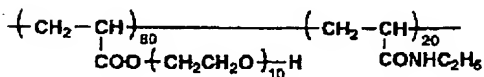


SP-9

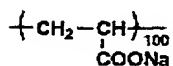


10

SP-10

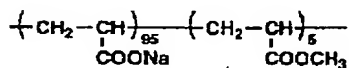


SP-11

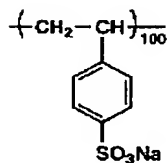


20

SP-12



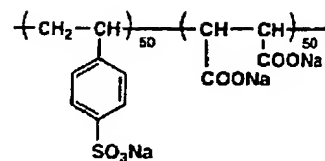
SP-13



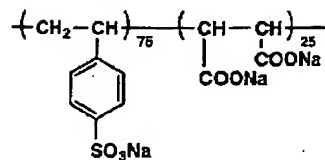
【0131】

【化4】

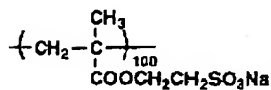
SP-14



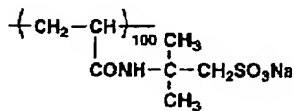
SP-15



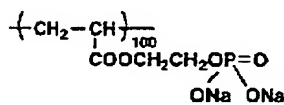
SP-16



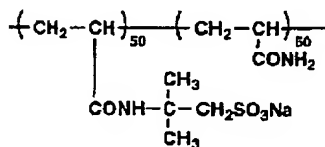
SP-17



SP-18



SP-19



30

【0132】

【化5】

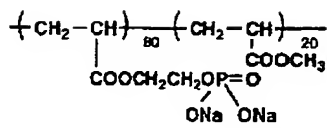
(16)

特開 2002-154275

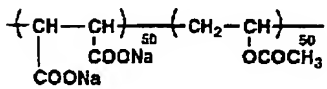
30

SP-20

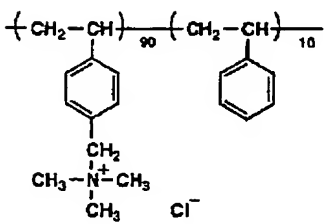
29



SP-21



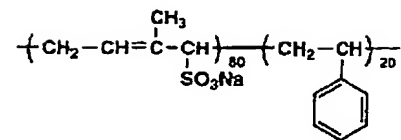
SP-22



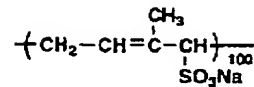
【0133】

【化6】

SP-23

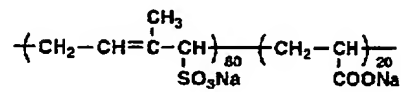


SP-24

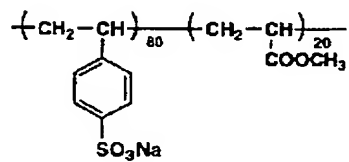


10

SP-25

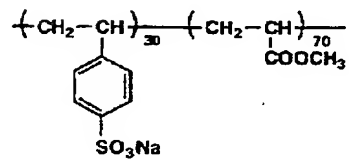


SP-26



20

SP-27

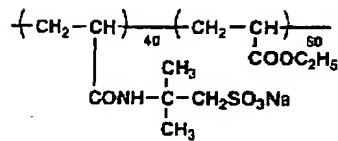


30

【0134】

【化7】

SP-28



SP-29

デキストラン硫酸ナトリウム

SP-30

デキストラン

SP-31

アルギン酸ナトリウム

【0135】乳化重合においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ、容易に変更できることはいうまでもない。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水溶性ポリマー、媒体を予め容器に全量入れておき、開始剤を投入して行ってもよいし、必要に応じて各成分の一部あるいは全量を滴下しながら重合を行ってもよい。

【0136】前記一般式〔1〕で表されるポリマーにおける、Aで表される活性メチレン基を有するモノマーやポリマーラテックスの種類やその合成法については上記

の他米国特許第3,459,790号、同3,619,195号、同3,929,482号、同3,700,456号、西独特許2,442,165号、欧州特許13,147号、特開昭50-73625号、同50-146331号等の記載を参考に行うことができる。

【0137】ポリマーのT<sub>g</sub>は例えば「J. Brandrup, E. H. Immergut 共著、Polymer Handbook, 2nd Edition, III-139~III-192 (1975)」に詳細に記載されており、また、共重合体の場合には下式により求める事ができる。

【0138】

【数2】

コポリマーT<sub>g</sub>算出式

$$\frac{1}{T_g} = \frac{a_1}{T_{g1}} + \frac{a_2}{T_{g2}} + \frac{a_3}{T_{g3}} + \dots + \frac{a_n}{T_{gn}}$$

【0139】

ここで T<sub>g<sub>n</sub></sub>: モノマーnの単独重合体のT<sub>g</sub>  
a<sub>n</sub>: ポリマー中のモノマーnの質量分率を表し、  
a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>+...+a<sub>n</sub>=1である。

【0140】本発明に用いることのできる活性メチレンラテックスの化合物について以下に例示するが、これらに限定されるものではない。共重合体における各成分の組成比を以下の表2に示す。

【0141】

【表2】

| 化合物例  | 一般式〔1〕のAで表される化合物 |     | 一般式〔1〕のBで表される化合物 |      | 一般式〔1〕のCで表される化合物 |      | 乳化重合時の保護コロイド化合物（水溶性ポリマーおよび／あるいは界面活性剤） |
|-------|------------------|-----|------------------|------|------------------|------|---------------------------------------|
|       | 化合物種             | 質量比 | 化合物種             | 質量比  | 化合物種             | 質量比  |                                       |
| Lx-1  | MN-1             | 0.4 | BA               | 0.2  | St               | 0.4  | SP-23、S-2                             |
| Lx-2  | MN-1             | 0.6 | BA               | 0.1  | St               | 0.3  | SP-23、S-2                             |
| Lx-3  | MN-1             | 0.2 | BA               | 0.3  | St               | 0.5  | SP-23、S-2                             |
| Lx-4  | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | CHMA             | 0.3  | SP-23、S-2                             |
| Lx-5  | MN-1             | 0.4 | EA               | 0.2  | MMA              | 0.4  | SP-23、S-2                             |
| Lx-6  | MN-1             | 0.4 | EA               | 0.2  | St               | 0.4  | SP-23、S-2                             |
| Lx-7  | MN-1             | 0.4 | VAc              | 0.4  | EMA              | 0.4  | SP-23、S-2                             |
| Lx-8  | MN-2             | 0.4 | BA               | 0.2  | St               | 0.4  | SP-23、S-2                             |
| Lx-9  | MN-1             | 0.2 | BA               | 0.3  | St               | 0.3  | SP-23、S-2                             |
|       |                  |     |                  |      | GMA              | 0.2  |                                       |
| Lx-10 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-23、S-2                             |
| Lx-12 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-1、S-2                              |
| Lx-13 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-2、S-2                              |
| Lx-14 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-6、S-2                              |
| Lx-15 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-7、S-2                              |
| Lx-16 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-8、S-2                              |
| Lx-17 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-13、S-2                             |
| Lx-18 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-26、S-2                             |
| Lx-19 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | SP-27、S-2                             |
| Lx-20 | MN-1             | 0.4 | AIN              | 0.3  | St               | 0.3  | S-2                                   |
| Lx-21 | MN-1             | 0.4 | BA               | 0.2  | St               | 0.4  | S-2                                   |
| Lx-22 | MN-1             | 0.4 | BA               | 0.55 | AA               | 0.05 | SP-23、S-2                             |

\*S-2はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを示す。

\*ラテックスの固形分は30%である。

【0142】ここで、BAはブチルアクリレート、St 50 はスチレン、AAはアクリル酸、EAはエチルアクリレ

ート、EMAはエチルメタクリレート、VAcは酢酸ビニル、AINはisooノニルアクリレート、CHMAはシクロヘキシルメタクリレート、GMAはグリシジルメタクリレート、MMAはメチルメタクリレートを表す。

【0143】活性メチレン基を有するポリマーラテックスの接着性組成物、フィルム上の接着組成物、もしくは、写真感光材料の下引層中の含有量は、固形分として10質量%以上90質量%以下であるが、好ましくは、30質量%以上70質量%以下である。

【0144】(剥離層)本発明の中間転写受像シートには、熱軟化層と受像層の間に剥離層を設けることができる。剥離層を設けることは、受像層のマット剤或いは重ねて保存された場合のバックコート層のマット剤等による押されによる感材の劣化防止や、最終画像担持体上に画像を転写する際の剥離を容易にし、凹凸の異なる各種の紙に対応するために好ましい態様である。

【0145】剥離層のバインダーとしては、具体的には、ポリオレフィン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリバ  
10 ラベン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、エチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン等のスチレン類及びこれら樹脂を架橋したもの、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミ  
20 ド等のTgが65℃以上の熱硬化性樹脂及びそれら樹脂の硬化物が挙げられる。硬化剤としてはイソシアナート、メラミン等の一般的硬化剤を使用することができる。上記物性に合わせて剥離層のバインダーを選ぶとポリカーボネート、アセタール、エチルセルロースが保存性の点で好ましく、更に受像層にアクリル系樹脂を用いるとレーザー熱転写後の画像を再転写する際に剥離性良好となり特に好ましい。中間層に使用されるバインダーの物性と膜厚は、該バインダーのTgが140℃以上、または引っ張り強度5.0kg/cm<sup>2</sup>以上の時、膜厚は0.2~10μmが好ましく、素材のTgが80~1  
40 40℃、又は引っ張り強度3.5~5.0kg/cm<sup>2</sup>の時、膜厚は0.2~15μmが好ましい。また、受像層に含まれるマット剤の平均粒径や粒径分布、添加量、形状、素材を調整することで、冷却時に受像層との接着性が極めて低くなる層を剥離層として利用することができる。具体的には、ワックス類、バインダー等の熱溶融性化合物や熱可塑性樹脂を主成分とする層とすることができる。熱溶融性化合物としては、特開昭63-193886号に記載の物質等がある。特にマイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが好ましく用いられる。熱可塑性樹脂としては、エ

チレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、セルロース系樹脂等が好ましく用いられる。

【0146】このような剥離層には添加剤として、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン等を必要に応じて加えることができる。剥離層の別の構成は、加熱時に溶融又は軟化することによって、それ自体が凝集破壊することで剥離性をもつ層である。このような剥離層には過冷却物質を含有させることが好ましい。過冷却物質としては、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリオキシエチレン、ベンゾトリアゾール、トリベンジルアミン、バニリン等が挙げられる。更に、別の構成の剥離性層では、受像層との接着性を低下させるような化合物を含有させる。このような化合物としては、シリコンオイルなどのシリコン系樹脂；テフロン(R)、弗素含有アクリル樹脂等のフッ素系樹脂；ポリシロキサン樹脂；ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール等のアセタール系樹脂；ポリエチレンワックス、アミドワックス等の固形ワックス類；フッ素系、燐酸エステル系の界面活性剤等を挙げることができる。剥離層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解またはラテックス状に分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布法、ホットメルトによる押出しラミネーション法などが適用できる。または、仮ベース上に、前記素材を溶媒に溶解またはラテックス状に分散したものを上記の方法で塗布したものと、クッション層とを貼り合わせた後に仮ベースを剥離して形成する方法がある。剥離層の膜厚は0.3~6.0μmが好ましい。膜厚が大きすぎるとクッション層の性能が現れ難くなるため、剥離層の種類により調整することが必要である。

【0147】次にインクシートについて説明する。

(インクシート)本発明に用いられるインクシートは、光熱変換機能およびインク(色材)転写機能を有するフィルムであり、支持体の一方の表面に、少なくとも光熱変換機能を有する光熱変換層及びインク層を有してなり、この両機能を同一の層に付与することも可能である。

【0148】又、これらの層の以外にも必要に応じて以下の層を導入することが出来好ましい態様である。

1. 支持体との間にクッション層
2. 支持体との間に接着層
3. 支持体の反対側の表面にバックコート層
4. 光熱変換層とインク層との間に中間層

(インク層)インク層は主として着色剤とバインダーから成る。レーザー溶融熱転写法において、インク層は、加熱時に溶融又は軟化して着色剤とバインダー等を含有する層毎転写可能である層であり、完全な溶融状態で転写しなくてもよい。

【0149】上記着色剤としては、例えば無機顔料(二

酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等)及び有機顔料(アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントランスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等)などの顔料ならびに染料(酸性染料、直接染料、分散染料、油性染料、含金属油性染料又は昇華性色素等)を挙げることができる。

【0150】例えばカラーブルー材料とする場合、イエロー、マゼンタ、シアンがそれぞれ、C. I. 21095又はC. I. 21090, C. I. 15850: 1, C. I. 74160の顔料が好ましく用いられる。インク層における着色剤の含有率は、所望の塗布膜厚で所望の濃度が得られるように調整すればよく、特に限定されないが、通常5~70質量%の範囲内にあり、好ましくは10~60質量%である。

【0151】インク層のバインダーとしては、熱溶解性物質、熱可塑性樹脂等を挙げることができる。熱溶解性物質は、通常、柳本MJP-2型を用いて測定した融点が40~150℃の範囲内にある固体又は半固体の物質である。具体的には、カルナウバ蠟、木蠟、オウリキュリー蠟、エスバル蠟等の植物蠟;蜜蠟、昆虫蠟、セラック蠟、鯨蠟等の動物蠟;パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックス、酸ワックス等の石油蠟;並びにモンタン蠟、オゾケライト、セレスイン等の鉱物蠟等のワックス類を挙げることができ、更にこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸;パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリスルアルコール、エイコサノール等の高級アルコール;パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリスル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ミリスル等の高級脂肪酸エステル;アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アミドワックス等のアミド類;並びにステアリルアミン、ベヘニルアミン、パルミチルアミン等の高級アミン類などが挙げられる。

【0152】また、熱可塑性樹脂としては、エチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アイオノマー樹脂、石油系樹脂、および特開平6-312583号に記載のインク層バインダー用樹脂等が挙げられ、特に、融点又はTMA軟化点が70~150℃の樹脂が好ましく用いられる。

【0153】また本発明では上記の熱可塑性樹脂以外に天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、

クロロプレンゴム、ジエン系コポリマー等のエラストマー類;エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、水添ロジン等のロジン誘導体;並びにフェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂等の高分子化合物などを用いることもできる。

【0154】上記熱溶解性物質及び熱可塑性物質を適宜に選択することにより、所望の熱軟化点あるいは熱溶解点を有する熱転写性を有するインク層を形成することができる。

【0155】本発明においては、熱分解性の高いバインダーを使用することにより、アブレーション転写により画像形成も可能である。かかるバインダーとしては、平衡条件下で測定されたときに望ましくは200℃以下の温度で急速な酸触媒的部分分解を起こすポリマー物質が挙げられ、具体的にはニトロセルロース類、ポリカーボネート類およびJ. M. J. フレチュット(Frech et)、F. ボーチャード(Bouchard)、J. M. ホーリハン(Houlihan)、B. クリクズク(Kryczke)およびE. エイクラー(Eichler)、J. イメージング・サイエンス(Imaging Science)、30(2)、59~64頁(1986)に報告されているタイプのポリマー類、およびポリウレタン類、ポリエステル類、ポリオルトエステル類、およびポリアセタール類、並びにこれらの共重合体が含まれる。また、これらのポリマーは、その分解メカニズムと共に、上述のホーリハン等の報告書により詳細に示されている。

【0156】顔料の粒径を揃えることで高濃度が得られることは特開昭62-158092号に開示されているが、顔料の分散性を確保し、良好な色再現を得るために、各種分散剤を使用することが有効である。

【0157】その他の添加剤としては、インク層の可塑化により感度アップを図る可塑剤の添加、インク層の塗布性を向上させる界面活性剤の添加、インク層のブロッキングを防止するサブミクロンからミクロンオーダーの粒子(マット剤)の添加が可能である。

【0158】好ましいインク層の厚さは0.2~2μm、更に好ましくは0.3~1.5μmである。特に、0.8μm以下とすることで高感度が得られることが確認されているが、使用するバインダーや着色剤の種類、その混合比などによりインク層の薄膜転写性が異なるので、最適な膜厚範囲は感度と解像度のバランス、その他所望の画像再現性能により選択する。

【0159】(光熱変換層)光熱変換層とは、光熱変換機能を有する層のことである。インク層中に光熱変換物質を添加できる場合は、特に光熱変換層を必要としないが、光熱変換物質が実質的に透明でない場合、転写画像の色再現性を考慮してインク層とは別に光熱変換層を設けることが望ましい。光熱変換層は、支持体とインク層

との間、より好ましくはクッション層とインク層との間に設けるのが好ましい。光熱変換層におけるバインダーとしては、ガラス転移点  $T_g$  が高く熱伝導率の高い樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂や、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレン・スルフィド類、ポリピロール類、および、これらの誘導体または、これらの混合物からなるポリマー化合物を使用することができる。また、光熱変換層におけるバインダーとしては、水溶性ポリマーも用いることができる。水溶性ポリマーはインク層との剥離性も良く、また、レーザー照射時の耐熱性が良く、過度な加熱に対しても飛散が少ない点で好ましい。水溶性ポリマーを用いる場合には、光熱変換物質を水溶性に変性（スルホ基の導入等により）したり、水系分散することが望ましい。また、光熱変換層へ各種の離型剤を含有させることで、光熱変換層とインク層との剥離性を上げ、感度を向上することもできる。離型剤としては、シリコン系の離型剤（ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイルなど）、フッ素系の界面活性剤（パーフルオロ燐酸エステル系界面活性剤）、その他、各種界面活性剤等が有効である。光熱変換物質を使用する場合、光源によっても異なるが、光を吸収し効率良く熱に変換する物質がよく、例えば半導体レーザーを光源として使用する場合、近赤外に吸収帯を有する物質が好ましく、近赤外光吸収剤としては、例えばカーボンブラックやシアニン系、ポリメチン系、アズレニウム系、スクワリウム系、チオピリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系色素等の有機化合物、フタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系の有機金属錯体などが好適に用いられ、具体的には特開昭 63-139191 号、同 64-33547 号、特開平 1-160683 号、同 1-280750 号、同 1-293342 号、同 2-2074 号、同 3-26593 号、同 3-30991 号、同 3-34891 号、同 3-36093 号、同 3-36094 号、同 3-36095 号、同 3-42281 号、同 3-97589 号、同 3-103476 号等に記載の化合物が挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。光熱変換層の膜厚は 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  である。光熱変換層における光熱変換物質の含有量は、通常、画像記録に用いる光源の波長での吸光度が 0.3 ~ 3.0、更に好ましくは 0.7 ~ 2.5 になるように決めることができる。光熱変換層としてカーボンブラックを用いた場合、光熱変換層の膜厚が 1  $\mu\text{m}$  を超えると、インク層の過熱による焦付きが起こらない代わりに

感度が低下する傾向にあるが、照射するレーザーのパワーや光熱変換層の吸光度により変化するため適宜選択すればよい。光熱変換層としては、この他にも蒸着層を使用することも可能であり、カーボンブラック、特開昭 52-20842 号に記載の金、銀、アルミニウム、クロム、ニッケル、アンチモン、テルル、ビスマス、セレン等のメタルブラックの蒸着層の他、周期律表の Ib、IIb、IIIa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb および VIII 族の金属元素、並びにこれらの合金、またはこれらの元素と Ia、IIa 及び IIIb 族の元素との合金、あるいはこれらの混合物の蒸着層が挙げられ、特に望ましい金属には Al、Bi、Sn、In または Zn およびこれらの合金、またはこれらの金属と周期律表の Ia、IIa および IIIb 族の元素との合金、またはこれらの混合物が含まれる。適当な金属酸化物または硫化物には、Al、Bi、Sn、In、Zn、Ti、Cr、Mo、W、Co、Ir、Ni、Pb、Pt、Cu、Ag、Au、Zr または Te の化合物、またはこれらの混合物がある。また更に、金属フタロシアニン類、金属ジチオレン類、アントラキノンの蒸着層も挙げられる。蒸着層の膜厚は、500 オングストローム以内が好ましい。なお、光熱変換物質はインク層の色材そのものでもよく、また、上記のものに限定されず、様々な物質が使用できる。光熱変換層が支持体下層との接着性に劣る場合は、光照射時あるいは熱転写後に、受像シートから転写材料を剥離する際、膜剥がれを起こし、色濁りを起こすことがあるので、支持体下層との間に接着層を設けることも可能である。

【0160】接着層としては、インク転写時のインク剥離強度よりも、インク転写時の光熱変換層及び接着層と支持体下層との接着力が大きい組み合わせになるように素材を選ぶ必要がある。一般的には、ポリエステル、ウレタン、ゼラチンなどの従来公知の接着剤が使用できる。また、同様な効果を得るために、接着層を設ける代わりに支持体下層に粘着付与剤、接着剤を添加することもできる。接着層に熱軟化性や熱可塑性が乏しい場合、熱軟化性の効果が低減するので、接着層はできるだけ薄い方が好ましい。好ましい膜厚は 0.5  $\mu\text{m}$  以下であるが、接着層が熱軟化層の目的を果たすことができればこの限りではない。

【0161】（中間層）中間層は、バインダーおよび必要に応じて該バインダーの架橋剤、増感剤、界面活性剤などから構成される。

【0162】中間層は、支持体上に設けた光熱変換層に含有される光熱変換色素、光源として赤外線レーザーを使用する場合には赤外線吸収色素が、中間層あるいはインク層まで塗布や乾燥時およびインクシートとして製造された後の経時で拡散することを防止することにより、インクシートの高感度化および感度の経時変化を小さくしていると考えられる。



【0163】更に、中間層に増感剤として沸点が100℃から400℃の化合物を添加することにより、高感度化が達成できる。

【0164】従って、中間層は、バインダーに、必要に応じ前記増感剤として沸点が100℃から400℃の化合物を添加して形成する。

【0165】中間層に使用するバインダーは、光熱変換層の構成にもよるが、使用する光熱変換色素の溶解度が0.1%以下の溶媒に可溶な樹脂を用いることができる。

【0166】水溶性樹脂の具体例としては、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエステル類を挙げることができる。

【0167】架橋剤としては、これらの架橋可能水溶性樹脂の場合、公知の架橋剤を用いることができるが、エポキシ系、イソシアナート系、ビニルスルホン系等前記水溶性樹脂中の架橋可能な基と反応する化合物があげられる。

【0168】(クッション層)支持体と光熱変換層の間には露光時の記録材料と受像材料の密着性を高めるためにクッション層を有するか、もしくはクッション性のある支持体を用いるのが好ましい。クッション層はインクシート(記録媒体)と受像シート(受像媒体)との密着を増す目的で設けられる。このクッション層は熱軟化性又は弾性を有する層であり、加熱により十分に軟化変形しうるもの、又は低弾性率を有する材料あるいはゴム弾性を有する材料を使用すればよい。クッション層はクッション性を有する層であり、ここで言うクッション性を表す指針として、弾性率や針入度を利用することができる。例えば、25℃における弾性率が1~250kg/mm<sup>2</sup>程度の、あるいは、JIS K2530-1976に規定される針入度が15~500(g)、更に好ましくは30~300(g)程度の層が、色校正用カラーブルーフ画像の形成に対して好適なクッション性を示すことが確認されているが、要求される程度は目的とする画像の用途に応じて変わるため、適宜選択することができる。クッション層はTMA軟化点が70℃以下であることが好ましく、より好ましくは60℃以下である。クッション層の好ましい特性は必ずしも素材の種類のみで規定できるものではないが、素材自身の特性が好ましいものとしては、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ポリイソブレン樹脂(IR)、スチレン-イソブレン共重合体(SIS)、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴム、ポリノルボルネン等が

挙げられる。

【0169】これらの中でも、比較的分子量のものが本発明の要件を満たし易いが、素材との関連で必ずしも限定できない。クッション層は溶剤塗布により設けることができるが、ラテックスやエマルジョンのような水系の分散物の状態で塗布形成することも可能である。この他、水溶性樹脂も使用できる。これらの樹脂は、必要によって単独又は混合して用いることができる。また、上記以外の素材でも、各種添加剤を加えることによりクッション層に好ましい特性が付与できる。このような添加剤としては、ワックス等の低融点物質、可塑剤などが挙げられる。具体的にはフタル酸エステル、アジピン酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、燐酸エステル、塩素化パラフィン等が挙げられる。また、例えば「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」、化学工業社(昭和45年発行)などに記載の各種添加剤を添加することができる。これら添加剤の添加量等は、ベースとなるクッション層素材との組合せで好ましい物性を発現させるのに必要な量を選択すればよく、特に限定されないが一般的に、クッション層素材量の10質量%以下、更に5質量%以下が好ましい。

【0170】クッション層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等により塗布する法、ホットメルトによる押しラミネーション法などが適用できる。また、特殊なクッション層として熱軟化性あるいは熱可塑性の樹脂を発泡させたポイド構造の樹脂層を用いることも可能である。クッション層の膜厚は0.5~10μmが好ましく、より好ましくは1~7μmである。

【0171】(支持体)支持体としては、剛性を有し、寸法安定性が良く、平滑性に優れ、画像形成の際の熱に耐えるものならば何でもよく、具体的には、紙、コート紙、合成紙(ポリプロピレン、ポリスチレン、もしくは、それらを紙と貼り合せた複合材料)等の各種紙類、塩化ビニル系樹脂シート、ABS樹脂シート、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、シンジオタクチックポリスチレン、延伸ナイロンフィルム、ポリアセテートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム等の単層あるいはそれらを2層以上積層した各種プラスチックフィルムないしシート、各種の金属で形成されたフィルムないしシート、各種のセラミックス類で形成されたフィルムないしシート、更には、アルミニウム

ム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、樹脂コーティングした紙に金属の薄膜をラミネートまたは蒸着したものが挙げられる。

【0172】これらの支持体には、寸法安定化、帯電防止等の各種加工を施すこともできる。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。

【0173】さらに、これらの支持体には、従来公知の表面改質処理を行ってもよい。これらの表面改質処理としては、火焰放射処理、硫酸処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理などが挙げられる。また、後述の各層が良好に支持体上に塗布されるために前記支持体の上に接着層を設けてもよい。

【0174】接着層としては、従来公知の物が特に制限なく使用できる。接着層を設ける方法としては、水系樹脂塗布、溶剤系樹脂塗布、水系ラテックス塗布、ホットメルト塗布などが挙げられる。

【0175】一般的には、支持体作製時に接着層を設けることが、コスト・安定性等の面から有利であり、この点から例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン/酢酸ビニル樹脂などのラテックスを塗接する方法が好ましいが、特にこれに限定されない。この様な接着層付のベースフィルムが各社から発売されており、本発明においてはこれらを好適に使用することができる。

【0176】レーザー光を転写材料側から照射して画像を形成する場合、転写材料の支持体は透明であることが望ましい。重ね合わせの容易さから、転写材料の支持体の厚みは受像シートのそれより薄いことが好ましく、一般には30～150 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、更に好ましくは50～100 $\mu\text{m}$ である。

【0177】(バックコート層)バックコート層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機硼素化合物、芳香族エステル類、フッ化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。バックコート層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、架橋させることは、マット剤の粉落ち防止やバックコートの耐傷性の向上に効果がある。また、保存時のブロッッキングにも効果が大きい。この架橋手段は、用いる

架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つまたは組合せなどを特に限定なく採用することができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバックコート層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

【0178】またバックコート層にはマット剤を含有させることが好ましい。バックコート層に好ましく添加されるマット剤としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット剤としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子などが挙げられる。バックコート層は0.5～5 $\text{g}/\text{m}^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。

0.5 $\text{g}/\text{m}^2$ 未満では塗布性が不安定で、マット剤の粉落ち等の問題が生じ易い。また、5 $\text{g}/\text{m}^2$ を大きく超えて塗布されると好適なマット剤の粒径が非常に大きくなり、保存時にバックコートによるインク層面のエンボス化が生じ、特に薄膜のインク層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。マット剤は、その数平均粒径が、バックコート層のバインダーのみの膜厚よりも1～20 $\mu\text{m}$ 大きいものが好ましい。マット剤の中でも、2 $\mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が1 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以上が必要で、好ましくは2～600 $\text{mg}/\text{m}^2$ である。これによって特に異物故障が改善される。また、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 $\sigma/r_n$ (=粒径分布の変動係数)が0.3以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は0.15以下であることが更に好ましい。バックコート層には、シート供給時の搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。バックコート層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバックコート層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。また、バックコート層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、フッ素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。バックコート層は、クッション層及び受像層のTMA(Thermomechanical Analysis)により測定した軟化点が70℃以下である場合に特に好ましい。TMA軟化点

は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

【0179】(画像形成方法)本発明の光熱変換型中間転写受像シートを用いて画像形成を行う方法の一例を示すと、中間転写受像シート及びインクシートを順に露光ドラムに巻設して減圧密着により保持し、インクシートの裏面(バックコート層塗布面側)から画像データに応じたレーザービームを照射し、該インクシートにてレーザービームを吸収して熱に変換し、変換した熱により記録材料から中間転写受像シートに画像を転写形成するものである。

【0180】本発明の画像形成は2つのプロセスからなる。

1) 中間転写受像シートとインクシートとを密着し、画像データに応じたレーザービームを照射し転写フィルムから像様に画像を転写する工程

2) 上記の工程を複数繰り返し、中間転写受像シート上にカラー画像を作成し、そのカラー画像と最終画像担持体とを対面し、少なくとも熱又は圧力を加え、中間転写受像シートと最終画像担持体とを貼合し、中間転写受像シートを剥離することで画像を受像層と共に最終画像担持体に移行させる工程により画像を形成する。

【0181】画像記録用レーザー光源としては半導体レーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、ヘリウムネオンレーザーなどが挙げられる。半導体レーザーの中では、光学効率を大幅に低下させることなく焦点において $1/e^2$ 直径が数〜数十 $\mu\text{m}$ に絞り込み易いものとして、いわゆるシングルモードレーザーダイオードを用いることが好ましい。レーザー以外の光源としては、発光ダイオード(LED)が挙げられる。複数の発光素子を集積したアレイとして使用し易いものは、LED及び半導体レーザーである。本発明においては、記録材料の露光波長における吸収が最も大きくなるように設定した色を有するレーザー溶融熱転写記録媒体を最初に画像記録することが好ましい。本発明の属するレーザー熱転写記録では、熱転写記録媒体と被記録媒体とを密着(例えば減圧密着)させて像様にレーザー露光を行うが、吸収が大きいとレーザー露光時のガス(アブレーションの有無に関わらず発生)の発生量が増大するため、転写性が劣化しやすい。単色画像を繰り返し記録して複数色を重ね合わせる場合には、ガスの発生量の多い色から転写する方が露光時の密着性を向上し、又2色目以降の感度を安定化させるためにも好ましい。特に赤外域に吸収のあるブラックを先に転写することが特に好ましい。

【0182】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査

では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査とし、レーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとf $\theta$ レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。複数の発光素子を同時に使用する、いわゆるマルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。又、露光出力の大きいYAGレーザーなどを用いる場合、円筒外面走査ではドラムの回転数を大幅にアップすることが難しいので、円筒内面走査が適している。

【0183】本発明の中間転写媒体は既に市場において用いられている大判ブルーファアである[コニカ社製カラーデシジョン1型、2型、富士フイルム社製ファイナルブルーフ]等に搭載可能であり、これらでの使用は好ましい態様である。このような市販の大判ブルーファアを用いた場合には、レーザー記録後、別途最終画像担持体への転写及び剥離の工程が必要である。印刷用紙などを最終画像担持体として用いた場合には、コニカ社製のEV-Laminator、EV-Laminator II、イメージン社製のマッチプリントラミネータ447などのラミネーターを用い、所望の最終画像担持体に転写可能である。このようにして転写した後、中間転写媒体を剥離することにより、最終印刷物に非常に近似した記録物を得る事ができる。

【0184】本発明で利用できる好ましいラミネータとしては、線圧で1.96〜98.1N/cmであることが好ましく、特に好ましくは9.81〜39.2N/cmである。9.81N/cmより小さいと十分な転写性が得られにくく、39.2N/cmより大きいと薄い紙の搬送性が悪くなる傾向にある。

【0185】ラミネート温度は、80℃〜150℃が好ましく、特に好ましくは、90℃〜130℃である。80℃より低いと受像シートの保存性が悪くなる傾向にあり、150℃より高いと転写性が得られにくい傾向にある。

【0186】ラミネート速度は、2〜50mm/secが好ましく、特に好ましくは、3〜30mm/secである。2mm/secより遅いと、モーター負荷が大きく搬送性の点で好ましくなく、50mm/secより速いと薄紙でジャムが生じやすく好ましくない。

【0187】ラミネーターのラミネートロール径は、10〜300mm $\phi$ が好ましく、特に好ましくは30〜150mm $\phi$ である。10mmより小さいと転写時の温度

ムラが大きく好ましくなく、300mmφより大きいと熱容量が大きく加熱に時間がかかり好ましくない。また、径の大きなロールを用いる場合ほど、伝熱性の高いロールにする事が好ましい。

【0188】また、本発明で好ましく用いられるラミネーターは、面内の熱均一性が高いことが要求され、特にラミネート長手方向での熱分布のバラツキが±5度以内である事が好ましく、特に好ましくは±3度以内である。このような条件を満たす為に、ラミネータ装置内の強制排気を行わずに、フレッシュエアーの吸入口をできるだけ遮断する事が好ましく、また、ラミネートは最終画像担持体である被転写体の短辺を搬送長手方向になるようにラミネートする事が好ましい。

【0189】

\*

(熱軟化層塗布液1)

エチレン酢ビ樹脂 (EV45X、三井デュボンポリケミカル社製) 10部  
トルエン 90部

(受像層塗布液)

アクリル樹脂ラテックス 25部

(カネボウNSC社製、ヨドゾールA5801、樹脂分55%)

マット剤の25質量%水分散液 1.8部

(MX-40S-2：綜研化学社製)

フッ素樹脂 4.2部

(ユニダインTG810：ダイキン工業株式会社製、樹脂分15%)

イソプロピルアルコール 6部

水 60部

受像シート2

受像シート1と同様に、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート (ダイヤホイルヘキスト T100G, #100) に以下の熱軟化層塗布液2をワイヤーバー塗工法で15g/m<sup>2</sup>に塗布し、100℃で1分間乾燥し ※

※巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート1と同様の受像層塗布液をワイヤーバーにて1.4g/m<sup>2</sup>の付量に塗布・乾燥させ受像シート2を得た。

【0192】

(熱軟化層塗布液2)

エチレン酢ビ樹脂 (EV40Y、三井デュボンポリケミカル社製) 10部

PMMA粒子 (MX2000、綜研化学社製) 1部

トルエン 89部

受像シート3

受像シート2と同様にして厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート (ダイヤホイルヘキスト T100G, #100) に熱軟化層塗布液2を用いて熱軟化層を形成した基体上に、以下の剥離層塗布液をワイヤーバー★40

★にて3.5g/m<sup>2</sup>の付量に塗布・乾燥し、更に剥離層上に受像シート2と同様の受像層を設け受像シート3を得た。

【0193】

(剥離層塗布液)

エチルセルロース (ダウ・ケミカル社製、エトセルSTD10) 13部

工業用エチルアルコール 87部

受像シート4

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート (帝人デュボンフィルム社製、U51L74, 100μm) に以下の熱軟化層塗布液3をワイヤーバー塗工法で15g/☆

☆m<sup>2</sup>に塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート3と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート4を得た。

【0194】

(熱軟化層塗布液3)

ポリエチレンラテックス (S3127、東邦化学社製) 100部

受像シート5

50 厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート (帝人デ

デュポンフィルム社製、U51L74、100 $\mu$ m)に以下の熱軟化層塗布液4をワイヤーバー塗工法で15g/m<sup>2</sup>に塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱 \*

(熱軟化層塗布液4)

ポリエチレンラテックス(S3127、東邦化学社製)

100部

フッ素樹脂

10部

(ユニダインTG810:ダイキン工業株式会社製、樹脂分18%)

受像シート6

受像シート5と同様に、厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(帝人デュポンフィルム社製、U51L74、100 $\mu$ m)に以下の熱軟化層塗布液5をワイヤーバー塗工法で15g/m<sup>2</sup>に塗布し、100℃で1分 \*

(熱軟化層塗布液5)

ポリエチレンラテックス(S3127、東邦化学社製)

97部

フッ素界面活性剤(FT-251:ネオス社製)

3部

受像シート7

厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(帝人デュポンフィルム社製、U51L74、100 $\mu$ m)に以下の組成のバックコート層塗布液1をワイヤーバーにて2.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥しバックコート層を形成した後、受像シート4と同様に熱軟化層塗布液3★

(バックコート層塗布液1)

ポリエステル樹脂(バイロン200:東洋紡社製)

9.0部

マット剤(MX1000:総研化学社製)

0.3部

カーボンブラック18%MEK分散物

3.6部

(MHI-273:御国色索社製)

シクロヘキサノン

40部

トルエン

20部

メチルエチルケトン

27.1部

受像シート8

厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(帝人デュポンフィルム社製、U51L74、100 $\mu$ m)に以下の組成のバックコート層塗布液2をワイヤーバーにて3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥しバックコート層を形成した後、受像シート4と同様に熱軟化層塗布液3☆

(バックコート層塗布液2)

コポリエステルラテックス15%水分散物

9.0部

(以下に製造法を示す)

マット剤(MX1000:総研化学社製)

0.3部

カーボンブラック12.5%水分散物

5.6部

(ライオンペーストW376-R:ライオン社製)

活性剤(メガファックF-120:大日本インキ社製)

0.1部

蒸留水

75部

イソプロピルアルコール

10部

<コポリエステルラテックス15%水分散物>

カネボウ合繊(株)製ポリエステルPWS2(テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ソジウム-5-スルホイソフタル酸、エチレンジリコールの重縮合物)を100質量部、メチルエチルケトン100質量部、イソプロピルアルコール30.0質

\*軟化層を形成した基体上に、受像シート4と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート5を得た。

【0195】

※間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート5と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート6を得た。

【0196】

★をワイヤーバー塗工法にて塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート3と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート7を得た。

【0197】

30☆をワイヤーバー塗工法にて塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート3と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート8を得た。

【0198】

量部の混合溶媒とを容器中に仕込み、70度で約2時間攪拌し、均一な溶液を得た後、激しく攪拌しながら約70℃の水300質量部を徐々に添加して、平均粒子径0.12 $\mu$ m(電子顕微鏡にて測定した球換算直径の相加平均値)の均一で安定な共重合体ポリエステル樹脂の

水分散体を得た。更に得られた水分散体を蒸留用フラスコに入れ、留分温度が100℃に達する迄蒸留し、冷却後に水を加え固形分濃度を15%のコポリエステルラテックスをえた。

#### 【0199】受像シート9

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（帝人デュポンフィルム社製、U51L74, 100μm）に以下の組成のバックコート層塗布液3をワイヤーバーにて\*

（バックコート層塗布液3）

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| コポリエステルラテックス15%水分散物       | 7.65部 |
| Lx-2                      | 1.35部 |
| マツト剤（MX1000：総研化学社製）       | 0.3部  |
| カーボンブラック12.5%水分散物         | 5.6部  |
| （ライオンペーストW376-R：ライオン社製）   |       |
| 活性剤（メガファックF-120：大日本インキ社製） | 0.1部  |
| 蒸留水                       | 75部   |
| イソプロピルアルコール               | 10部   |

#### 受像シート10

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（帝人デュポンフィルム社製、TS, 100μm）に以下受像シート3と同様に熱軟化層、剥離層、受像層を設け受像シート10を得た。

【0201】以下に作製した受像シートの構成を纏めた。支持体表面の表面粗さRa、白色支持体については支持体の白色度（L\*、a\*、b\*）、バックコート層の表面粗さ、熱軟化層の表面粗さRa及び静摩擦係数についても纏めた。

\*3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥しバックコート層を形成した後、受像シート4と同様に熱軟化層塗布液3をワイヤーバー塗工法にて塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成した基体上に、受像シート3と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け受像シート9を得た。

#### 【0200】

※【0202】表面粗さRaは表面粗さ計（RST/PLUS WYCO社製）により測定し、熱軟化層の表面の摩擦係数は、HEIDON（新東科学社製）のASTM平面圧子を使用、荷重100gで速度100mm/minで熱軟化層表面と支持体を挟んだ裏面とを密着させ測定した静摩擦係数で規定した。また、L\*a\*b\*値は、グレッグSPM-100及び色測定用標準ブラックパッキングを用い測定した。

#### 【0203】

※ 【表3】

|         | 支持体          |     |     |      | バックコート層 |              | 熱軟化層         |       |     |
|---------|--------------|-----|-----|------|---------|--------------|--------------|-------|-----|
|         | 表面Ra<br>(μm) | L*  | a*  | b*   | 有無      | 表面Ra<br>(μm) | 表面Ra<br>(μm) | 静摩擦係数 |     |
| 受像シート1  | 0.01         | —   | —   | —    |         |              | 0.005        | >3    | 比較  |
| 受像シート2  | 0.01         | —   | —   | —    |         |              | 0.24         | 0.2   | 本発明 |
| 受像シート3  | 0.01         | —   | —   | —    |         |              | 0.24         | 0.2   | 本発明 |
| 受像シート4  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 |         |              | 0.015        | 1.5   | 本発明 |
| 受像シート5  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 |         |              | 0.015        | 0.9   | 本発明 |
| 受像シート6  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 |         |              | 0.015        | 1.1   | 本発明 |
| 受像シート7  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 | 有り      | 0.82         | 0.015        | 1.5   | 本発明 |
| 受像シート8  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 | 有り      | 0.82         | 0.015        | 1.5   | 本発明 |
| 受像シート9  | 0.05         | 100 | 0.4 | -3.4 | 有り      | 0.82         | 0.015        | 1.5   | 本発明 |
| 受像シート10 | 0.55         | —   | —   | —    |         |              | 0.12         | 0.1   | 本発明 |

【0204】各受像シートにインクシート（コニカ社製 カラーデシジョンCD-2M）をあわせ、露光機（EV-LaserPloofer コニカ（株）製）にセットし、全面ベタ画像と網点画像を出力した後、ラミネーター（EV-Laminator コニカ（株）製）によりアート紙（三菱製紙（株）製 特菱アート）又はマット紙（新王子製紙（株）製ニューエイジ）に再転写し、最終画像を得た。

【0205】（感度評価）上記の露光条件においてそれぞれの受像シートおよびコニカ社製 カラーデシジョンCD-2Rをあわせた後、回転数を変化して露光し、転

写濃度maxからそれぞれの受像シートの最適露光条件を求めた。最適露光条件は以下の基準で評価した。

#### 【0206】

○ : CD-2Rより30rpm以上高回転で露光できる  
 △ : CD-2R±25rpmで露光できる  
 × : CD-2Rより30rpm以上低回転が必要（転写評価）上記のようにして熱転写されたマット紙（新王子製紙（株）製ニューエイジの画像部／非画像部）にセロテープ（R）（ニチバン（株）製）とポストイット（R）（住友スリーエム社製カバーアップテープ

652)をそれぞれ貼り付け、マット紙から剥がした状態を目視で以下の基準に基づき転写評価をおこなった。

## 【0207】

○ : 剥がれ無し  
 ○△ : セロテープ(R)で一部転写部が剥がれる  
 △ : ポストイット(R)でも一部転写部が剥がれる  
 △× : セロテープ(R)で転写部が剥がれる  
 × : ポストイット(R)で転写部が剥がれる  
 (ブロッキング評価) 受像シート作製時、各受像シートの熱軟化層塗布乾燥の後、熱軟化層塗布面を10×10cmにカットし、2枚準備し熱軟化層塗布面と裏面とが接するように重ね、10×10cmのガラス板に挟みガラス板上から500gの荷重を加え、30℃の環境下で1日放置した後、熱軟化層塗布面と裏面のブロッキング評価を、以下の基準に基づきおこなった。

## 【0208】

○ : 全く問題なし  
 ○△ : 剥離の際、剥離音を生じるが問題なし  
 △ : 密着し、裏面に熱軟化層が移行することがある  
 △× : 密着し、裏面に熱軟化層が移行  
 × : 密着し、剥がれない

(画像欠陥評価) 同一画像をそれぞれの受像シートにて\*

\*10枚出力し、アート紙に転写し、目視で1mm以上の画像欠陥の評価をした。

## 【0209】

○ : 全くなし  
 △ : 2~5枚程度発生  
 × : 全て発生

(保存性評価) 作製した受像シートサンプルを作製直後と作製後6ヶ月後で同様に露光し、最適露光条件を求め以下の基準で評価した。

## 【0210】

○ : 直後と経時後の感度差が±25rpm以内  
 △ : 直後と経時後の感度差が±40rpm以内  
 × : それ以上

(可視画性評価) レーザーで露光したサンプルを一人が持ち、1m離れたところから観察し、画像の表裏の判別性を目視評価した。

## 【0211】

○ : 判別容易  
 × : 判別困難

20 以上の結果を表4に示す。

## 【0212】

## 【表4】

|         | 感度 | 転写 | ブロッキング | 画像欠陥 | 保存性 | 可視画 |     |
|---------|----|----|--------|------|-----|-----|-----|
| 受像シート1  | △  | △  | ×      | ×    | ×   | ×   | 比較  |
| 受像シート2  | △  | ○△ | ○△     | ○    | △   | ×   | 本発明 |
| 受像シート3  | △  | ○  | ○△     | ○    | △   | ×   | 本発明 |
| 受像シート4  | ○  | ○  | ○△     | ○    | △   | ○   | 本発明 |
| 受像シート5  | ○  | ○  | ○      | ○    | △   | ○   | 本発明 |
| 受像シート6  | ○  | ○  | ○      | ○    | △   | ○   | 本発明 |
| 受像シート7  | ○  | ○  | ○      | ○    | △   | ○   | 本発明 |
| 受像シート8  | ○  | ○  | ○      | ○    | ○   | ○   | 本発明 |
| 受像シート9  | ○  | ○  | ○      | ○    | ○   | ○   | 本発明 |
| 受像シート10 | △  | ○  | ○      | ○    | ○   | ×   | 本発明 |

## 【0213】受像シート11~14

支持体をそれぞれメリネックスs(厚み100μm)、メリネックス377(厚み75μm)、メリネックス226(厚み125μm)、メリネックス329(厚み97μm)(以上、帝人デュボンフィルム(株)製)に変更した以外は、受像シート4と同様に熱軟化層塗布液3をワイヤーバー塗工法で15g/m<sup>2</sup>に塗布し、100℃で1分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を形成したこれら基体上に、受像シート4と同様の剥離層、受像層をそれぞれ設け、以下の表5に示す受像シート11~14を得た。

※

## 【表5】

|         | 支持体       | 支持体L <sup>*</sup> 値 | 感度 | 可視画 |     |
|---------|-----------|---------------------|----|-----|-----|
| 受像シート11 | メリネックスs   | 26                  | ×  | ×   | 比較  |
| 受像シート12 | メリネックス377 | 48                  | ×  | ×   | 比較  |
| 受像シート13 | メリネックス226 | 72                  | ○  | ○   | 本発明 |
| 受像シート14 | メリネックス329 | 93                  | ○  | ○   | 本発明 |

※【0214】受像シート11~14について、前記の試験方法に従って各項目を比較し、可視画性、感度の結果を以下の表5に示す。L<sup>\*</sup>値が60以上の白色支持体については可視画性、感度に優れることがわかる。その他、転写、ブロッキング、画像欠陥、受像シートの保存性についても比較のシートより良好な結果であった。用いた白色支持体のL<sup>\*</sup>値(グレッグSPM-100及び色測定用標準ブラックバックを用い測定)についても表5に示した。

## 【0215】



## 【0216】実施例2

## 受像シート2-1

厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート（ダイヤ  
 ホイルヘキスト T100G, #100）に以下の熱軟  
 化層塗布液2-1をワイヤーバー塗工法で19 $\mu$ mに塗\*

（熱軟化層塗布液2-1）

エチレン酢ビ樹脂（EV40Y、三井デュボンポリケミカル社製） 10部

トルエン 90部

（受像層塗布液2-1）

アクリル樹脂ラテックス 25部

（カネボウNSC社製、ヨドゾールA5801、樹脂分55%）

フッ素樹脂 4.2部

（ユニダインTG810：ダイキン工業株式会社製、樹脂分15%）

イソプロピルアルコール 6部

水 60部

## 受像シート2-2

※た以外は、受像シート2-1と同様に作製した。

熱軟化層塗布液2-1を熱軟化層塗布液2-2に変更し※

## 【0218】

（熱軟化層塗布液2-2）

エチレン酢ビ樹脂 9.5部

（EV40Y、三井デュボンポリケミカル社製）

PMMA粒子 0.5部

（MX2000、綜研化学社製：平均粒径20 $\mu$ m）

トルエン 90部

## 受像シート2-3

★た以外は、受像シート2-1と同様に作製した。

熱軟化層塗布液2-1を熱軟化層塗布液2-3に変更し★

## 【0219】

（熱軟化層塗布液2-3）

エチレン酢ビ樹脂（EV40Y、三井デュボンポリケミカル社製） 9部

PMMA粒子（MX2000、綜研化学社製：平均粒径20 $\mu$ m） 1部

トルエン 90部

## 受像シート2-4

30☆た以外は、受像シート2-1と同様に作製した。

熱軟化層塗布液2-1を熱軟化層塗布液2-4に変更し☆

## 【0220】

（熱軟化層塗布液2-4）

エチレン酢ビ樹脂（EV40Y、三井デュボンポリケミカル社製） 8部

PMMA粒子（MX2000、綜研化学社製：平均粒径20 $\mu$ m） 2部

トルエン 90部

受像シート2-1～2-4について、前記と同様にイン  
 クシート（コニカ社製カラーデジションCD-2M）を  
 あわせ、露光機（EV-LaserPloofer コ  
 ニカ（株）製）にセットし、全面ベタ画像と網点画像を  
 出力した後、ラミネーター（EV-Laminator 40  
 コニカ（株）製）によりアート紙（三菱製紙（株）製  
 特菱アート）又はマット紙（新王子製紙（株）製ニュ  
 ーエイジ）に再転写し、最終画像を得た。

【0221】各受像シートについてその中間段階で熱軟  
 化層を塗設した段階で、熱軟化層の表面粗さ（Ra）及  
 び十点平均粗さ（Rz）を、又受像層を塗設後、その表  
 面粗さ（Ra）及び十点平均粗さ（Rz）をそれぞれ表  
 面粗さ計（WYKO社RST/PLUS）を用いて測定

\*布し、100℃で5分間乾燥し巻き取った。熱軟化層を  
 形成した基体上に、以下の受像層塗布液2-1をワイヤ  
 ーバーにて2.5g/m<sup>2</sup>の付量に塗布・乾燥させ受像  
 シート2-1を得た。

## 【0217】

した結果を、又、更にそれぞれについて用いたマツト剤  
 の平均粒径から各受像シートにおいて、熱軟化層表面か  
 らの理論平均突出量（ $\mu$ m）を、更に、各受像シートを  
 用いて得た最終画像について、前記と同様の試験方法に  
 従って各項目を比較した結果及び、特菱アートに転写  
 し、画像部の光沢を測定した結果を以下の表6に示す。  
 尚、光沢は、光沢度測定法（JIS-Z8741）に規  
 定された方法（60度鏡面光沢度（Gs60°））に従  
 い、同様な装置を用いて測定したものでり、非画像部の  
 光沢即ち特菱アートの光沢（40）に対し画像部の光沢  
 の差が少ないものがよい。

## 【0222】

## 【表6】



| 受像シート | 熱軟化層  |     | 理論平均突出量   | 受像層表面 |      | 感度 | 転写 | ブロッキング | 画像欠陥 | 保存性 | 可視画 | 光沢 |
|-------|-------|-----|-----------|-------|------|----|----|--------|------|-----|-----|----|
|       | Ra    | Rz  |           | Ra    | Rz   |    |    |        |      |     |     |    |
| 2-1   | 0.005 | 0.2 | —         | 0.02  | 0.2  | ○  | △  | ×      | ×    | ×   | ×   | 80 |
| 2-2   | 0.1   | 1.1 | 1 $\mu$ m | 0.02  | 0.25 | ○  | △  | △      | ×    | △   | ×   | 72 |
| 2-3   | 0.15  | 1.7 | 1 $\mu$ m | 0.03  | 0.4  | ○  | △  | ○△     | △    | △   | ×   | 60 |
| 2-4   | 0.21  | 2.1 | 1 $\mu$ m | 0.03  | 0.45 | ○  | △  | ○      | ○    | △   | ×   | 55 |

【0223】機械での搬送、生産時の搬送性もマット剤の添加を増やす事で、改善が確認され、熱軟化層にマット剤を添加することで、搬送性／画像欠陥を改善できる等、本発明の目的を達成しているだけでなく、更に光沢を紙に近づける様に調整できる事が明らかとなった。 \*

\*【0224】

【発明の効果】経時での性能変動が少なく、高感度で、可視画性に優れ、最終画像担持体に対する転写性が良好で高品位な転写品質の得られるレーザー熱転写中間転写受像シートが得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C065 AB02 AB09 CA03 CA08  
2H111 AA26 AB07 CA03 CA04 CA05  
CA33 CA41

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**